

# **Mikrosystemtechnisch integriertes, optisch gepumptes Magnetometer**

**Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktoringenieur**

**(Dr.-Ing.)**

**vorgelegt der**

**Fakultät für Maschinenbau**

**der Technischen Universität Ilmenau**

von Herrn

Dipl.-Ing. Stefan Woetzel

geboren am 16.12.1981 in Sömmerda

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Hoffmann
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Georg Meyer
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Schmidl

Tag der Einreichung: 18.12.2015

Tag der Disputation: 31.08.2016

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet unterschiedliche Aspekte von Entwurf, Fertigung und Erforschung mikrofabrizierter Alkalidampfzellen.

Alkalidampfzellen, also hermetisch versiegelte Volumina gefüllt mit Atomen eines Alkalimetalls, haben besondere Bedeutung als zentrales Element innerhalb von optisch gepumpten Magnetometern (OPM) sowie von kleinformatigen Frequenzstandards (bzw. Atomuhren).

Moderne Entwicklungen in diesem Bereich gehen insbesondere zu einer Verringerung des Volumens bzw. der Größe der verwendeten Bauteile, da dies zum einen die bessere Integrierbarkeit der Sensoren gewährleistet und außerdem Probleme bei Messungen in inhomogenen Magnetfeldern (z.B. bei der Verwendung im Erdmagnetfeld) vermeidet bzw. beschränkt. Die Verringerung des Zellvolumens widerspricht jedoch gleichzeitig der Forderung an eine hohe Empfindlichkeit der Messung. Diesem aufkommenden Widerspruch zum einen, sowie dem mikrosystemtechnischen Fertigungsprozess der Zellen zum anderen ist diese Arbeit gewidmet.

Hinsichtlich des Fertigungsprozesses werden Entwicklungen für die Handhabung des hier verwendeten, hochreaktiven Cäsiums sowie die Möglichkeit zur Passivierung des Zellkörpers mit dünnen Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden mittels Atomlagenabscheidung, gegen den Einfluss des verwendeten Cäsiums vorgestellt. Hervorzuheben ist eine für den hermetischen Zellverschluss entwickelte Methode, welche anodisches Bonden bei Raumtemperatur und Spannungen im Bereich von 100 V erlaubt. Diese einzigartige Parameterkombination wird durch die Verwendung dünner Schichten eines lithiumhaltigen Glases mit hoher Ionenleitfähigkeit ermöglicht.

Das Ergebnis dieser Arbeit besteht in einem Array aus mehreren Alkalidampfzellen, welche über Kanäle mit einer zentralen Struktur, dem Reservoir, verbunden sind. Das Reservoir dient der Aufnahme des Cäsiums. Der Aufbau des Arrays

---

gewährleistet identische Eigenschaften bzw. Charakteristika der einzelnen Zellen. Insbesondere durch Anpassungen des verwendeten Puffergases sowie des in den Zellen herrschenden Puffergasdrucks konnte die erreichbare schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit der hergestellten Zellen auf Werte von ca.  $150 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  gesteigert werden. Bringt man diesen Wert in Relation zum Zellvolumen von  $50 \text{ mm}^3$  ergibt sich für die Zellen ein Wert von  $33,6 \text{ fTcm}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Dieser stellt für Messungen im verwendeten Arbeitsregime international einen Spitzenwert dar.



# Abstract

The present work includes different aspects of the design, fabrication and research of microfabricated atomic vapor cells.

Atomic vapor cells, corresponding to hermetically sealed volumes filled with atoms of the alkali metals, have a special importance as the central element of optically pumped magnetometers (OPM) and for small frequency standards (atomic clocks respectively).

Modern developments in optical magnetometry are pointing in particular to a reduction of the size and volume of the devices used. The objective of this is to achieve a better integrability of the sensors but also to prevent problems, connected with measuring in inhomogeneous magnetic fields (for instance during the application of the sensor in the earth's magnetic field). The reduction of the cell volume counters the demand on a high resolution of the measurement, however. This work is devoted to the mentioned contradiction of using atomic vapor cells with reduced volumes on the one hand and to the fabrication process of those cells based on microsystem technology on the other.

With regards to the fabrication process a new development for the handling of the highly reactive alkali metal (cesium) is presented. To prevent bothering interactions of the cesium with the cell's body, a technique to passivate the cell walls with ultra-thin layers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deposit by atomic layer deposition, is introduced. Special emphasis should be placed on a method to seal the vapor cells hermetically with an adapted anodic bonding process, carried out at room temperature and with voltages of about 100 V. This unique combination in the process parameters is enabled by the application of thin, highly ion-conductive, lithium containing glass layers.

The final result of this work is an array of several atomic vapor cells, connected via canals to a central structure. This so-called reservoir is used to gather the metallic cesium. The structure of this setup guarantees identical characteristics

---

of each cell during the measurements. By adjustments of the type and especially the pressure of the buffer gas used, the shot-noise-limited sensitivity of the cells fabricated here was enhanced to values of about  $150 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . In relation to the cell's volume of  $50 \text{ mm}^3$  it follows a sensitivity of about  $33.6 \text{ fTcm}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$ . With regard to the used working regime this is a peak value compared with values published to date.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1. Energieschema des Cäsiumatoms . . . . .	6
2.2. Optische Absorption und Profil der Spektrallinien . . . . .	9
2.3. Optisches Pumpen . . . . .	15
2.4. Das optisch gepumpte Magnetometer (OPM) . . . . .	18
2.4.1. Die $M_x$ -Methode . . . . .	20
2.4.2. Empfindlichkeit der Magnetfeldmessung . . . . .	23
2.4.3. Teilchendichte . . . . .	24
2.4.4. Relaxation . . . . .	25
2.5. Anodisches Bonden . . . . .	30
<b>3. Herstellung von Alkalidampfzellen</b>	<b>34</b>
<b>4. Befüllung der Zellen mit Cäsium und Puffergas</b>	<b>38</b>
4.1. Methode zur Befüllung der Zellen mit $\text{CsN}_3$ . . . . .	39
4.1.1. Charakterisierung der Zellbefüllung mittels Absorptionsspek- troskopie . . . . .	41
4.1.2. Resultate . . . . .	42
4.2. Zellbefüllung mit Puffergas durch <i>Backfilling</i> . . . . .	45
4.2.1. Resultate . . . . .	46
4.2.2. Gasentladungen während des Zellverschlusses . . . . .	48

4.3. Einordnung der Ergebnisse . . . . .	50
<b>5. Niedertemperaturbonden</b>	<b>51</b>
5.1. Probenpräparation . . . . .	54
5.2. Charakterisierung und Optimierung der Eigenschaften von Schichten aus LNPG . . . . .	55
5.2.1. Abscheideraten und Substrattemperatur . . . . .	55
5.2.2. Schichtstöchiometrie . . . . .	56
5.2.3. Schichtspannung . . . . .	59
5.2.4. Transmissionsverhalten der beschichteten Substrate . . . . .	62
5.3. Bondqualität: Festigkeit und Hermetizität der Bondung . . . . .	63
5.4. Einordnung der Ergebnisse . . . . .	67
<b>6. Passivierung der Zellinnenwand</b>	<b>70</b>
6.1. Herstellung innenwandbeschichteter Zellen . . . . .	73
6.2. Charakterisierung der Passivierungseigenschaften . . . . .	75
6.3. Resultate . . . . .	78
6.4. Einordnung der Ergebnisse . . . . .	80
<b>7. Magnetfeldempfindlichkeit der hergestellten Cäsiumdampfzellen</b>	<b>83</b>
7.1. Bestimmung der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit . . . . .	83
7.2. Resultate . . . . .	85
7.2.1. Einfluss der Zellgeometrie . . . . .	86
7.2.2. Einfluss des Puffergasdrucks . . . . .	89
7.2.3. Einfluss der verwendeten Gasart . . . . .	92
7.3. Einordnung der Ergebnisse . . . . .	95
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>106</b>
A.1. Stoffspezifische Konstanten . . . . .	106
A.2. RBS-Messungen . . . . .	108
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Gegenüberstellung und Einordnung von empfindlichen Magnetfeldsensoren sowie möglichen Anwendungsfeldern anhand von erreichbarer Messempfindlichkeit bzw. der Feldstärke. . . . .	1
1.2. Schematische Darstellung des allgemeinen Messprinzips eines OPMs. . . . .	3
2.1. Energieschema von Grundzustand und angeregtem Zustand von Cäsium. . . . .	7
2.2. Hyperfeinübergänge der Cäsium D1 Linie. . . . .	8
2.3. Vergleich von Gauß-, Lorentz- und Voigtprofil. . . . .	14
2.4. Optisches Pumpen des $F = 4 \rightarrow F' = 3$ von Cäsium mit resonanter, $\sigma^+$ polarisierter Strahlung. . . . .	16
2.5. Darstellung des <i>Quenching</i> -Prozesses im Energieschema. . . . .	18
2.6. $M_x$ -Geometrie . . . . .	21
2.7. Signalformen der magnetischen Resonanz. . . . .	22
2.8. Teilchendichten für Cäsium, Rubidium und Kalium als Funktion der Temperatur. Zu unterscheiden sind die gesättigten Teilchendichten, abhängig vom jeweiligen Schmelzpunkt, im festen (gepunktet) und flüssigen (durchgezogen) Zustand der Elemente. . . . .	25
2.9. Darstellung des schematischen Aufbau zum anodischen Bonden von Borosilikatglas und Silizium sowie die schematische Darstellung der Migration von Kationen innerhalb des Glases in Richtung Elektrode. . . . .	31
2.10. Zeitverlauf von Bondstrom $I_B$ sowie Bondspannung $U_B$ beim anodischen Bonden. . . . .	32
3.1. Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen. . . . .	35
3.2. Hergestellte Alkalidampfzellen. . . . .	36
4.1. Spektren der Cs D1 Linie bei unterschiedlich hohem Stickstoffdruck. . . . .	40

4.2.	Messaufbau für die Absorptionsspektroskopie. . . . .	41
4.3.	Mikroskopaufnahmen des Azids nach fester und flüssiger Befüllung, unersetzt und zersetzt. . . . .	42
4.4.	Partialdruck des Stickstoffs in Abhängigkeit zur eingebrachten Be- strahlungsdosis. . . . .	43
4.5.	Ausbeute und Reproduzierbarkeit der Photolyse. . . . .	44
4.6.	Abhängigkeit des Zellinnendruckes vom Hintergrunddruck beim an- odischen Bonden. . . . .	46
4.7.	a) Lichtbildaufnahme eines Plasmarings um eine zu bondende Pro- be bei hoher Bondspannung. b) Berechnete Paschenkurven in dop- pelt logarithmischer Darstellung für Ne, Ar, He und N <sub>2</sub> . . . . .	48
4.8.	Für Helium ermittelte Paschenkurve. . . . .	49
5.1.	REM-Aufnahmen eines nach der Bondung gebrochenen Substrat- paares. . . . .	53
5.2.	Abhängigkeit der Subtratoberflächentemperatur $T$ von der Pro- zesszeit $t$ , dem Prozessdruck $p_{\text{Ar}}$ sowie der HF-Leistung $P_{\text{HF}}$ wäh- rend des Sputterns. . . . .	56
5.3.	RBS-Spektrum einer Schicht aus LNPG. . . . .	57
5.4.	Rissbildung in Schichten aus Lithiumniobatphosphatglas. . . . .	60
5.5.	Verspannung $\sigma$ der LNPG-Schichten in Abhängigkeit von den Pro- zessparametern während der Abscheidung. . . . .	61
5.6.	Transmissionsverhalten beschichteter Glassubstrate. . . . .	62
5.7.	Aufnahme einer gebondete Siliziumprobe nach dem Zugtest. . . .	63
5.8.	Ermittlung der Bruchspannung aus dem Spannungs-Dehnungsdiagramm sowie Einordnung der mittleren Bruchspannung in den wissen- schaftlichen Kontext. . . . .	64
5.9.	Flowchart zur Herstellung von Alkalidampfzellen unter Anwendung von Niedertemperaturbonden mit LNPG-Schichten. . . . .	66
5.10.	Hermetizität einer hergestellten Cäsiumdampfzelle. . . . .	67
5.11.	Partikelbildung während der Abscheidung von LNPG. . . . .	68
6.1.	Transmission und Reflexion für ALD-beschichteten Borosilikatsub- strate. . . . .	72

6.2. Flowchart der Herstellung von innenwandbeschichteten Alkalidampfzellen vom Typ DZ1. . . . .	73
6.3. Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Teilchendichte in einer Cäsiumzelle. . . . .	75
6.4. Ergebnis einer Absorptionsmessung zur Bestimmung der Lebensdauer für jeweils eine Probe ohne und mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung. . .	77
6.5. Zeitkonstante $\tau$ in Abhängigkeit von Temperatur und Art der Passivierungsschicht. . . . .	78
6.6. Abhängigkeit der Zelllebensdauer von der Schichtdicke der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung. . . . .	79
6.7. Arrheniusplot für die Reaktion von Cäsium mit $\text{SiO}_2$ . . . . .	81
7.1. Messaufbau zur Bestimmung der Magnetfeldempfindlichkeit. . . .	84
7.2. Gemessene schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit einer Zelle in Abhängigkeit zur $B_1$ -Feldstärke und Leistung des Pumplasers $P_{\text{Pump}}$ . .	85
7.3. Bestimmung der magnetischen Resonanzbreite $\nu_{\text{FWHM}}$ aus dem Resonanzsignal. . . . .	86
7.4. Schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit für Zellen unterschiedlicher Geometrie. . . . .	87
7.5. Vergleich der berechneten und gemessenen Relaxationsraten für jeweils eine Zelle des Typs DZ1 und DZ5. . . . .	88
7.6. Schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit für Zellen mit unterschiedliche Stickstoffdrücken. . . . .	90
7.7. Vergleich der berechneten und aus Messungen ermittelten intrinsischen Relaxationsrate $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$ in Abhängigkeit zum Stickstoffdruck. . . . .	91
7.8. Schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit für Zellen mit unterschiedliche Puffergasgemischungen. . . . .	93
7.9. Vergleich der für He, Kr und $\text{N}_2$ berechneten intrinsischen Relaxationsrate $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$ mit den gemessenen Relaxationsraten von Zellen befüllt mit Puffergasgemischungen aus He- $\text{N}_2$ , Kr- $\text{N}_2$ und reinem Stickstoff. . . . .	94
8.1. Entwurf eines OPM-Messkopfes. . . . .	100

A.1. RB-Spektren für LNPG-Schichten in Abhängigkeit zum Abschei- deparametern $p_{\text{Ar}}$ . . . . .	108
A.2. RB-Spektren für LNPG-Schichten in Abhängigkeit zum Abschei- deparametern $P_{\text{HF}}$ . . . . .	109



# Tabellenverzeichnis

5.1. Bondmatrizen zur Darstellung des Bondergebnisses in Abhängigkeit von den wichtigsten Prozessparametern. . . . .	51
5.2. Die aus den RBS-Messungen ermittelte Zusammensetzung der abgeschiedenen Glasschicht in Abhängigkeit von den Parametern $P_{\text{HF}}$ und $p_{\text{Ar}}$ . . . . .	59
6.1. Zusammenfassung der Bildungsenthalpie $\Delta G$ relevanter oxidischer Verbindung. . . . .	71
6.2. Prozessdaten zur Passivierung der Zellen mittels ALD. . . . .	74
7.1. Zusammenfassung der für die Raten $R_{\text{Wand}}$ und $R_{\text{PG}}$ relevanten gasartspezifischen Konstanten bzw. Größen für die Wechselwirkung mit Cäsium. . . . .	92
7.2. Vergleich der mit den hergestellten Zellen im $M_x$ -Modus erreichten besten schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit mit anderen Werten aus der Literatur. . . . .	96
8.1. Vergleich der erreichten besten schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit einer Zelle des Typs DZ5 mit einem Stickstoffdruck von 210 mbar in verschiedenen Messregimen. . . . .	101
A.1. Stoffspezifische atomare Konstanten der für diese Arbeit relevanten Alkalimetallisotope. . . . .	106
A.2. Wechselwirkungsquerschnitte und Diffusionskonstanten. . . . .	106
A.3. Verhältnisse für die Verschiebung und Verbreiterung der Cs D1-Linie in Edelgasen und Stickstoff. . . . .	107
A.4. Schmelztemperatur und Dichteparameter $A$ und $B$ zur Bestimmung der Teilchendichte. . . . .	107

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\alpha$	Absorptionskoeffizient.
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis.
$\Gamma_{\text{Doppler}}$	Breite einer Absorptionslinie verursacht durch den Dopplereffekt.
$\Gamma_{\text{L}}$	Natürliche Breite einer Absorptionslinie.
$\Gamma_{\text{nat}}$	Breite einer lorentzförmig verbreiterten Absorptionslinie.
$\Gamma_{\text{P}}$	Optische Pumprate.
$\Gamma_1$	Longitudinale Relaxationsrate.
$\Gamma_2$	Transverale Relaxationsrate.
$\delta$	Verstimmung zwischen Larmorfrequenz und der Frequenz des $B_1$ -Feldes.
$\varepsilon_{\text{G}}$	Permittivität des Glases.
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante.
$\Theta$	Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des Pumplaserstrahls sowie des zu messenden Magnetfeldes.
$\lambda$	Wellenlänge.
$\mu$	Reduzierte Masse.
$\mu_{\text{B}}$	Bohrsches Magneton.
$\nu$	Frequenz.
$\Delta\nu$	Bandbreite eines Lasers.
$\nu_{\text{Doppler}}$	Dopplerfrequenz.
$\nu_{\text{FWHM}}$	Breite des magnetischen Resonanzsignals bei halber Höhe.
$n_{\text{q}}$	Teilchendichte der an <i>Quenching</i> -Zusammenstößen beteiligten Teilchen.
$\nu_0$	Mittenfrequenz einer Absorptionslinie.
$\pi$	Kreiszahl.
$\rho_{\text{P}}$	Ladungsträgerdichte.
$\sigma$	Schichtspannung.

---

$\sigma^{+/-}$	rechts/links zirkulare Polarisierung.
$\sigma(\nu)$	Absorptionsquerschnitt.
$\sigma_b$	Wirkungsquerschnitt für die Verbreiterung einer Absorptionslinie.
$\sigma_q$	Querschnitt für <i>Quenching</i> -Zusammenstöße.
$\sigma_{PG}$	Wirkungsquerschnitt für Spinzerstörungskollisionen zwischen einem Cäsiumatom sowie einem Puffergasteilchen.
$\sigma_s$	Wirkungsquerschnitt für die Verschiebung einer Absorptionslinie.
$\sigma_{SD}$	Wirkungsquerschnitt für Spinzerstörungskollisionen zwischen Cäsiumatomen.
$\sigma_{SE}$	Wirkungsquerschnitt für Spinaustauschkollisionen.
$\tau$	Zeitkonstante.
$\tau_{nat}$	Natürliche Lebensdauer eines Zustandes.
$\tau_s$	Verweildauer eines adsorbierten Atoms an einer Oberfläche.
$\tau_0$	Theoretische Verweildauer eines adsorbierten Atoms an einer Oberfläche bei unendlicher hoher Temperatur.
$\varphi$	Phasenwinkel zwischen den Komponenten des magnetischen Resonanzsignals.
$\Omega$	Rabifrequenz.
$\omega_L$	Larmorfrequenz.
$\omega_1$	Frequenz des $B_1$ -Feldes.
$A$	Dichteparameter zur Bestimmung der Teilchendichte.
<b>ALD</b>	<i>Atomic Layer Deposition.</i>
<b>a.u.</b>	<i>Arbitrary Units.</i>
$B$	Dichteparameter zur Bestimmung der Teilchendichte.
$B$	Magnetische Flussdichte.
$\nabla B$	Magnetfeldgradient.
$B_{n,fund}$	Fundamentale spektrale Empfindlichkeit.
$\delta B_n$	Rauschbegrenzte spektrale Empfindlichkeit.
$\delta B_{shot}$	Schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit.
$B_0$	Zu messendes Magnetfeldes.
$B_1$	Magnetisches Wechselfeld zur Bestimmung der Larmorfrequenz.
$c$	Lichtgeschwindigkeit.
$C_n$	Wechselwirkungskonstanten.
$C_{1,2,3}$	Konstanten.

<b>CNC</b>	<i>Computerized Numerical Control.</i>
$D$	Diffusionskoeffizient.
$d$	Elektrodenabstand.
$d_{\text{Glas}}$	Glasdicke.
$d_{\text{P}}$	Ausdehnung der Raumladungszone.
$D_0$	Diffusionskonstante.
<b>DC</b>	Gleichstrom bzw. -Spannung ( <i>Direct Current</i> ).
<b>DFB</b>	<i>Distributed Feedback.</i>
<b>DI</b>	Deionisiert.
$E$	Energie.
$e$	Elementarladung.
$E_{\text{a}}$	Aktivierungsenergie.
<b>EDX</b>	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy.</i>
$E_{\text{Photo}}$	Bestrahlungsenergie für die Photolyse.
$E_{\text{mf}}$	Energie eines Zeeman-Niveaus.
$E_{\text{Z}}$	Zersetzungsenergie.
$f$	Oszillatorstärke.
$F$	Hyperfeinniveau.
$\vec{F}$	Gesamtdrehimpuls des Atoms.
$G$	Verstärkungsfaktor des Transimpedanzwandlers.
$G$	Gibbs-Energie bzw. Freie Enthalpie.
$g_{\text{F}}$	Landé-Faktor.
$\hbar$	Reduziertes Wirkungsquantum.
<b>HF</b>	Hochfrequenz.
<b>HTSL</b>	Hochtemperatursupraleitung.
$I$	Intensität.
$\vec{I}$	Gesamtdrehimpuls des Atomkerns.
$I_{\text{B}}$	Bondstrom.
$I_{\text{G}}(\nu)$	Gaussförmiges Intensitätsprofil einer Absorptionslinie.
$I_{\text{L}}(\nu)$	Lorentzförmiges Intensitätsprofil einer Absorptionslinie.
$I_{\text{nat}}(\nu)$	Durch die natürliche Verbreiterung verursachtes Intensitätsprofil einer Absorptionslinie.
$I_{\text{V}}(\nu)$	Voigtförmiges Intensitätsprofil einer Absorptionslinie.
$I_0$	Einfallende Intensität.

---

<b>ICP</b>	<i>Inductive Coupled Plasma.</i>
<b>IPHT</b>	Leibniz-Institut für Photonische Technologien.
$\vec{J}$	Gesamtdrehimpuls des Valenzelektrons.
$k$	Geschwindigkeitskonstante.
$\vec{k}$	Ausbreitungsrichtung des Pumplaserstrahls.
$k_B$	Boltzmannkonstante.
$\vec{L}$	Bahndrehimpuls des Valenzelektrons.
$l$	Zelldicke.
$l$	(Optische) Weglänge.
<b>LN</b>	<i>Light Narrowing.</i>
<b>LNPG</b>	Lithiumniobatphosphatglas.
$M$	Magnetisierung.
$m_{Cs}$	Masse eines Cs-Atoms.
$M_{N_2}$	Molare Masse eines Stickstoffmoleküls.
$m_{N_2}$	Masse eines Stickstoffmoleküls.
$m_e$	Elektronenmasse.
$m_F$	Magnetische Quantenzahl.
$M_{x,y}$	Transversale Magnetisierung.
$M_z$	Longitudinale Magnetisierung.
$M_0$	Thermische Magnetisierung.
<b>MEG</b>	Magnetoenzephalographie.
<b>MKG</b>	Magnetokardiographie.
$N$	Teilchenzahl.
$n$	Brechungsindex.
$n$	Teilchendichte.
$N^*$	Rauschniveau.
$N_i$	Dichte der absorbierenden Teilchen in einem Medium.
$n_i$	Dichte der absorbierenden Teilchen mit identischer Teilchengeschwindigkeit.
<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance.</i>
$OD$	Optische Dichte, Extinktion.
<b>OPM</b>	<i>Optically Pumped Magnetometer.</i>
<b>OTS</b>	Octadecyltrichlorosilan.
$P(v_z)$	Wahrscheinlichkeit der Teilchengeschwindigkeit.

$p_{\text{Ar}}$	(Argon-)Prozessgasdruck.
$p_{\text{Bond}}$	Innendruck des Rezipienten während des anodischen Bondens.
$p_{\text{end}}$	Tatsächlicher Zellinnendruck nach der Azidersetzung.
$p_{\text{He}}$	Heliumdruck.
$p_{\text{es}}$	Elektrostatischer Anpressdruck.
$P_{\text{HF}}$	Hochfrequenz-Plasmaleistung.
$p_{\text{max}}$	Maximal möglicher Zellinnendruck nach der Azidersetzung.
$p_{\text{N}_2}$	Stickstoffdruck.
$P_{\text{Pump}}$	Leistung des Pumplasers.
$P_{\text{x}}$	In-Phase-Komponente des magnetischen Resonanzsignals.
$P_{\text{y}}$	Quadraturkomponente des magnetischen Resonanzsignals.
$P_0$	Amplitude des magnetischen Resonanzsignals.
$p_0$	Normaldruck (1013 mbar).
<b>PCB</b>	<i>Printed Circuit Board</i> , Leiterplatte.
$q$	<i>Nuclear Slowing Down Factor</i> .
$q_{\text{SE}}$	<i>Spin Exchange Broadening Factor</i> .
$R$	Abstand.
$R$	Universelle Gaskonstante.
$r$	(Zell-)Radius.
$r_e$	Elektronenradius.
$R_{\text{Gr}}$	Spinzerstörungsrate aufgrund Magnetfeldgradienten.
$R_{\text{OP}}$	Spinzerstörungsrate aufgrund vom Optischen Pumpen.
$R_{\text{PG}}$	Spinzerstörungsrate aufgrund von Cs-Puffergas Zusammenstößen.
$R_{\text{SD}}$	Spinzerstörungsrate aufgrund von Cs-Cs Zusammenstößen.
$R_{\text{SE}}$	Spinzaustauschrate.
$R_{\text{t}}$	Maximale Rauheit.
$R_{\text{Wand}}$	Spinzerstörungsrate aufgrund von Cs-Zellwand Zusammenstößen.
<b>RBS</b>	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> .
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop.
<b>RIE</b>	<i>Reactive Ion Etching</i> .
<b>RLZ</b>	Raumladungszone.
$\vec{s}$	Eigendrehimpuls des Valenzelektrons (Spin).
<b>SERF</b>	<i>Spin-exchange Relaxation Free</i> .
<b>SIMS</b>	Sekundärionenmassenspektroskopie.

---

<b>SQUID</b>	<i>Superconducting Quantum Interference Device.</i>
$T$	Temperatur.
$t$	Zeit.
$t_B$	Bonddauer.
$T_B$	Bondtemperatur.
$T_G$	Glastemperatur.
$T_0$	Normaltemperatur (273 K).
$T_1$	Longitudinale Relaxationszeit.
$T_2$	Transversale Relaxationszeit.
<b>TISOP</b>	Titanisopropoxid.
<b>TMA</b>	Trimethylaluminium.
<b>TP</b>	<i>Thermopile</i> , Thermosäule.
$U_B$	Bondspannung.
$U_P$	Potentialunterschied zwischen zwei Raumladungszonen.
$U_Z$	Zündspannung.
<b>UV</b>	Ultraviolett.
$V$	Volumen.
$V(R)$	Wechselwirkungspotential.
$v_{\text{rel}}$	Relative Geschwindigkeit von zwei an einem Zusammenstoß beteiligten Teilchen.
$v_{\text{therm}}, \bar{v}$	Mittlere thermische Teilchengeschwindigkeit.
$v_w$	Wahrscheinlichste Teilchengeschwindigkeit.
$v_z$	Teilchengeschwindigkeit in z-Richtung.
<b>3DMAS</b>	Tris(dimethylamino)silan.





# 1. Einleitung

Das Interesse für die Messung kleinster Magnetfelder (bis in den Bereich einiger weniger Femtotesla) rückt heutzutage mehr und mehr in den Fokus von Wissenschaft und Technik. Mögliche Anwendungsgebiete finden sich in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung [1], in geophysikalischen Untersuchungen [2], in der Archäologie [3], in Untersuchungen physikalischer Grundprinzipien (bspw. für Untersuchungen von Symmetrieverstößen) [4], in der Detektion von Kernspinresonanz (NMR: *nuclear magnetic resonance*) und den damit verbundenen Anwendungen [5], in der Raumfahrt [6] sowie in der Medizin (MKG: Magnetokardiographie, MEG: Magnetoencephalographie) [7, 8]. Die momentan verfügbaren Sensortypen mit der höchsten Empfindlichkeit sind Fluxgates, SQUID (*superconducting quantum interference device*) und so genannte OPM (*optically pumped magnetometer*).

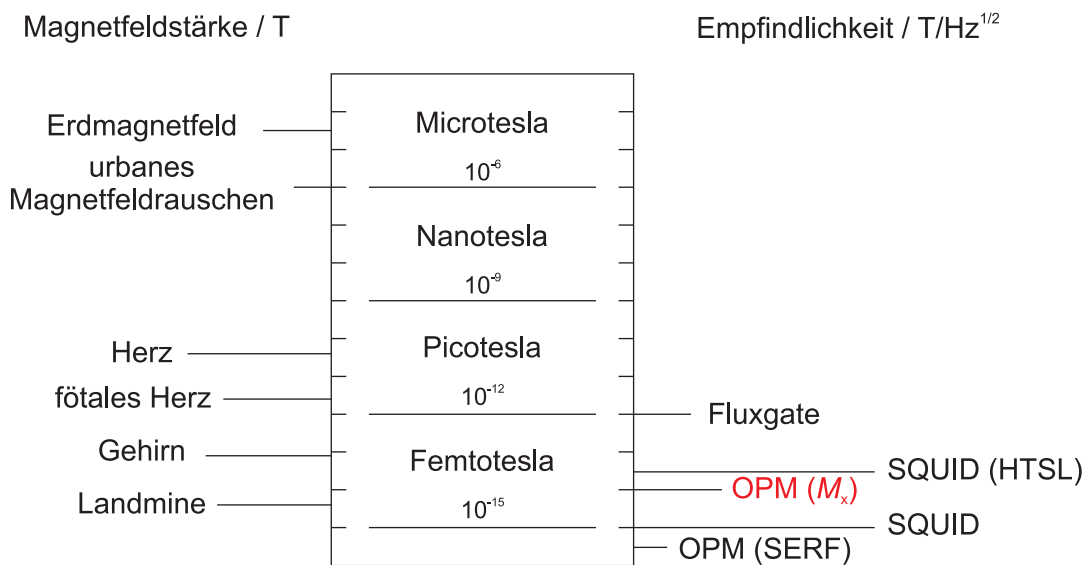


Abbildung 1.1.: Gegenüberstellung und Einordnung von empfindlichen Magnetfeldsensoren sowie möglichen Anwendungsfeldern anhand von erreichbarer Messempfindlichkeit bzw. der Feldstärke (nach den Referenzen [9, 10]).

In Abbildung 1.1 befindet sich eine Gegenüberstellung dieser Sensortypen mit möglichen Anwendungsbereichen eingeordnet nach der verfügbaren (rauschbegrenzten) Empfindlichkeit des Sensors und der zu messenden Magnetfeldstärke. Fluxgates zeichnen sich insbesondere durch ihre Robustheit und ihren relativ simplen Aufbau aus, sind jedoch für einige moderne Anwendungen zu wenig sensitiv. Messungen mit größerer Empfindlichkeit erlauben SQUID und OPM. SQUID messen den magnetischen Fluß durch einen supraleitenden Ring, welcher ein oder zwei Josephsonkontakte enthält. Man unterscheidet bei diesem Sensortyp zwischen dem Einsatz von Nieder- und Hochtemperatursupraleitern (HTSL). Die Messung des Magnetfeldes erfolgt relativ zu einem Inertialmagnetfeld<sup>1</sup>. Größter Vorteil dieses Sensortyps ist die hohe erreichbare Empfindlichkeit im Bereich von einem  $1 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  und darunter [12, 13]. Größter Nachteil dieser Sensoren ist der mit den Anforderungen der Supraleitung - Kühlung der Sensoren mittels Flüssiggasen (Stickstoff oder Helium) - verbundene hohe technische Aufwand zum Betrieb dieser. OPM bieten die Möglichkeit, hochempfindliche Magnetfeldmessungen bei, im Vergleich zu SQUID, verringertem technischen Aufwand durchzuführen, da die Messung in einem Bereich von Raumtemperatur bis ca.  $150^\circ\text{C}$  stattfinden kann. Im Gegensatz zu den vektoriell messenden SQUID messen OPM skalar den Absolutbetrag des Magnetfeldes. Das Messprinzip von OPM beruht auf der optischen Auslese von in einem paramagnetischen Medium enthaltenen Informationen über das das Medium durchsetzende Magnetfeld (siehe Abbildung 1.2). Dies erfolgt über magnetfeldabhängige Veränderung der optischer Eigenschaften des Mediums. Das Medium an sich besteht üblicherweise aus den paramagnetischen Atomen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium oder Cäsium, welche sich in Gasphase befinden. Der diesen Sensoren zugrundeliegende physikalische Effekt ist der Zeeman-Effekt.

Seit dem das Messprinzip für das OPM erstmals präsentiert [14] und realisiert [15] wurde, fanden in diesem Bereich einige interessante Entwicklungen, insbesondere zur weiteren Steigerung der Empfindlichkeit der Messungen bzw. Sensoren, statt. Hervorzuheben sind hierbei das (*spin exchange relaxation free*) SERF-Magnetometer [16]<sup>2</sup> und aktuelle Entwicklungen wie das (*light narrowing*) LN-Magnetometer [18] sowie der (*light-shift dispersed*) LSD- $M_z$  Betriebsmodus, wel-

---

<sup>1</sup>Neue Entwicklungen[11] ermöglichen auch die Messung des Absolutbetrages des Magnetfeldes, jedoch unter erhöhtem technischem Aufwand.

<sup>2</sup>Die Beschreibung des physikalischen Effekts erfolgte erstmals durch Happer [17].

---

che hinsichtlich ihrer potentiellen Messempfindlichkeit konkurrenzfähig zum SQUID sind.

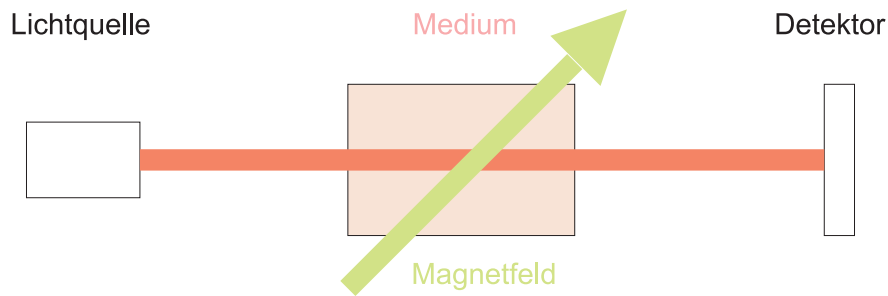


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung des allgemeinen Messprinzips eines OPMs.

Seit Beginn der 2000er Jahre setzten intensive Entwicklungen hinsichtlich der für die hermetische Hausung der verwendeten Alkalimetalle (bzw. Alkalimetalldämpfe) genutzten Elemente, den so genannte Alkalidampfzellen, ein. Die bis dahin verwendeten Zellen bestanden zumeist aus einer geblasenen Glaskugel bzw. -Kolben mit wenigen Zentimetern im Durchmesser. An diese wurde zur Versorgung des Zellvolumens mit den Alkaliatomen ein einige Zentimeter langer Seitenarm, gefüllt mit dem verwendeten Alkalimetall, angeschmolzen [19]. Diese Zellen wiesen mitunter bereits sehr hohe Messempfindlichkeiten auf [20, 21], hatten durch ihre Größe und ihren Aufbau jedoch Nachteile hinsichtlich der Handhabung sowie ganz allgemein ihres Fertigungsprozesses. Um die damit verbundenen Probleme zu adressieren wird seit ca. 10 Jahren zu einem Ansatz übergegangen, welcher potentiell zu kleineren Sensorsetups und, damit verbunden, zu neuen Anwendungsfeldern führt. Zudem ermöglicht der neue Ansatz den Übergang zu einer Fertigung der Alkalidampfzellen mit hoher Prozesssicherheit und Ausbeute. Inhalt dieses neuen Ansatzes bildet die Verwendung von Standardtechnologien der Mikrosystemtechnik (KOH- und RIE-Ätztechnologien, anodisches Bonden) für die Herstellung der Alkalidampfzellen [22]. Diese auch als mikrostrukturierte bzw. -fabrizierte Alkalidampfzellen bezeichnete Zellen mit einigen Kubikmillimetern Volumen bilden das Kernthema der vorliegenden Arbeit.

Die Arbeiten für diese Dissertation fanden innerhalb der Forschungsabteilung Quantendetektion am Leibniz-Institut für Photonische Technologien (IPHT) statt. Hier gesetzte Anwendungsziele von Magnetfeldsensoren sind die geophysikalische Prospektion von Rohstoffen, die Archäologie sowie vermehrt auch biomedizinische

Anwendungen. Neben der Entwicklung und Anwendung von SQUID-Systemen wird dazu auch das optische Magnetometer als Ganzes behandelt. Dies bedeutet, dass neben dem Verständnis der Physik hinter den optischen Magnetometern auch die Erweiterung dessen, beispielsweise durch völlig neue Sensorkonzepte, vorangetrieben werden soll bzw. wird. Dies setzt die Entwicklung der Hardware für solche Sensorsysteme voraus.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten hierzu die Grundlagen zur Herstellung von Alkalidampfzellen geschaffen werden, welche das zentrale Element eines optischen Magnetometers bilden. Zu Beginn der Arbeit an die Zellen bzw. deren Herstellungsprozess gestellte Anforderungen waren dabei:

- Erreichbarkeit möglichst großer Empfindlichkeiten,
- Verwendung von Technologien der Mikrosystemtechnik für die Zellherstellung,
- hohe Prozesssicherheit und -Reproduzierbarkeit,
- Integrierbarkeit in Sensorsetups,
- Stabilität des Sensors im Messbetrieb.

Besondere Problemstellungen ergeben sich bereits bei oberflächlicher Betrachtung der formulierten Aufgabe aus der Verwendung von Alkalimetallen als aktives Medium. Aufgrund deren großer Reaktivität, insbesondere mit Sauerstoff und Wasser, ergeben sich Beschränkungen hinsichtlich der für die Zellfertigung verwendeten Materialien, hinsichtlich der Prozessparameter sowie den herrschenden Umgebungseinflüssen während des Fertigungsprozesses. Hieraus ergaben sich im Laufe der Bearbeitung des Themas weitere Problemstellungen. Des weiteren widerspricht die Verwendung von kleinen Zellen auf dem ersten Blick dem Erreichen großer Messempfindlichkeiten, da dies die Anzahl der an der Messung beteiligten Alkaliatome und somit die Signalgröße beschränkt. Beide Problemstellung besitzen innerhalb der vorliegenden Arbeit eine herausgestellte Bedeutung.

Die im Rahmen der Bearbeitung dieses Themas erzielten Resultate sollen anhand der vorliegenden Arbeit wie folgt präsentiert werden. Im anschließenden Abschnitt 2 werden die physikalischen Grundlagen von optischen Magnetometern

---

erklärt. Des Weiteren wird auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete  $M_x$ -Methode eingegangen. Diese Methode findet weite Verbreitung in Wissenschaft und Anwendung, ermöglicht somit die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit erreichten Ergebnisse mit anderweitig veröffentlichten. Daneben werden die relevanten Grundlagen hinsichtlich optischer Absorption bzw. Absorptionslinien sowie des anodischen Bondens beleuchtet. Im daran anschließenden Abschnitt 3 wird in den Herstellungsprozess der mikrofabrizierten Alkalidampfzellen eingeführt und auf Variationen hierin aufmerksam gemacht, welche der Entwicklung unterschiedlicher Zelldesigns geschuldet sind. Abschnitt 4 beschreibt ein neu entwickeltes Verfahren für die Befüllung der Zellen mit dem Alkalimetall, einen Teilschritt des Herstellungsprozesses, welcher durch die Verwendung der hochreaktiven Alkalimetalle besondere Bedeutung hat. Im daran anschließenden Abschnitt 5 wird ein Verfahren vorgestellt, welches durch die Verwendung spezieller Glasschichten den Zellverschluss durch anodisches Bonden bei einer einzigartigen Kombination der Prozessparameter (Raumtemperatur, geringe Bondspannung) erlaubt. Die Untersuchung der Lebensdauer der Zellen sowie der diese begrenzende Effekt wird in Abschnitt 6 behandelt. Zudem wird ein Ansatz zur Erhöhung der Lebensdauer durch die Anwendung spezieller Passivierungsschichten eingeführt. Zum Abschluss werden in Abschnitt 7 die mit den hergestellten Zellen erreichbaren Empfindlichkeiten vorgestellt sowie Einfluss- und Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll das zum Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigte Wissen vermittelt werden. Der erste Teil führt in atomphysikalische Grundlagen ein. Im zweiten Abschnitt wird darauf aufbauend das relevante Messprinzip sowie dessen Beschränkungen und Grenzen erklärt. Im abschließenden dritten Abschnitt des Kapitels sollen, aufgrund der Bedeutung des Verfahrens für die vorliegende Arbeit, die Grundlagen des anodischen Bondens kurz betrachtet werden. Für ein tiefergehendes Verständnis der theoretischen Grundlagen bieten sich zusätzlich die Referenzen [23–25] sowie im technologischen Bereich die Referenzen [26–28] an.

### 2.1. Energieschema des Cäsiumatoms

Atome der Alkalimetalle weisen eine wasserstoffähnliche Elektronenkonfiguration auf. Sie besitzen ein einzelnes Valenzelektron, die restlichen Elektronen bilden abgeschlossene Schalen. Durch diesen Aufbau gibt es keine relevanten Wechselwirkungen zwischen dem Valenzelektron und den tieferliegenden Rumpfelektronen. Das Energieschema des Valenzelektron ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Termschema entsteht aufgrund von Wechselwirkungen der magnetischen Momente von Atomkern und Valenzelektron. Dem Kern kann ein resultierender Gesamtdrehimpuls  $\vec{I}$  zugeordnet werden, dessen Größe vom jeweils betrachteten Alkalimetall (bzw. dessen Isotop) abhängt. Das Valenzelektron besitzt den Eigendrehimpuls (Spin)  $\vec{s}$  sowie, aufgrund der Eigenbewegung um den Atomkern, einen Bahndrehimpuls  $\vec{L}$ . Die zu den Drehimpulsen zugeordneten magnetischen Momente führen zur Fein- und Hyperfeinaufspaltung im Energieschema. Die Feinstruktur wird durch die Spin-Bahn-Kopplung (L-S-Kopplung) verursacht. Diese führt zu einem Gesamtdrehimpuls des Elektrons  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}$ . Hierdurch spalten alle Zustände mit  $L \geq 1$  in  $2s + 1$  Zustände auf. Der Grundzustand als s-Orbital mit  $L = 0$  spaltet nicht

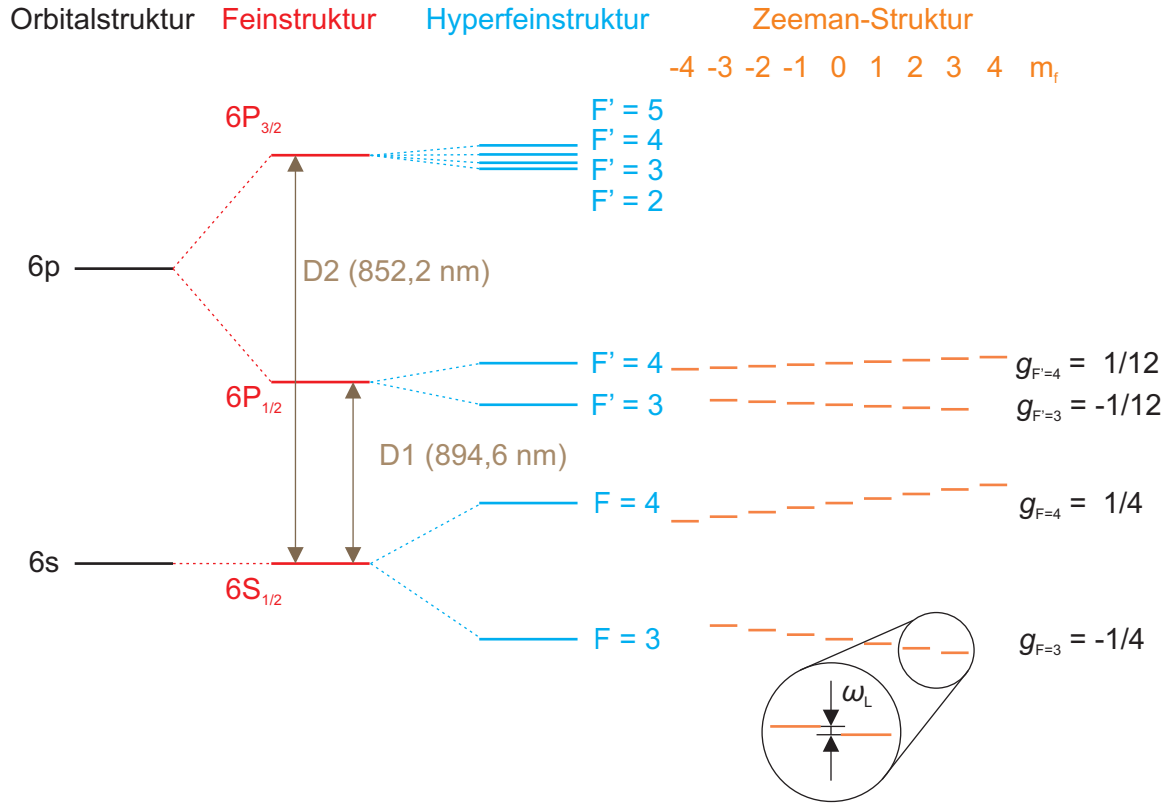


Abbildung 2.1.: Energieschema von Grundzustand und erstem angeregten Zustand des Cäsiums mit Fein-, Hyperfein- und Zeemanaufspaltung.

auf. Er wird dargestellt als  $6S_{1/2}$ . Der angeregte Zustand bildet ein p-Orbital mit  $L = 1$ . Dadurch spaltet dieser Zustand in die zwei Niveaus  $6P_{1/2}$  (D1 Linie) und  $6P_{3/2}$  (D2 Linie) auf. Die Hyperfeinwechselwirkung entspricht der Wechselwirkung zwischen Kernmoment bzw. Kernspin  $\vec{I}$  und dem Gesamtdrehimpuls des Valenzelektrons  $\vec{J}$ . Diese, im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplung wesentlich schwächere Kopplung führt zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ . Für  $^{133}\text{Cs}$  mit einem Kernspin  $I = \frac{7}{2}$  ergibt sich im Grundzustand  $6S_{1/2}$  sowie dem ersten angeregten Niveau  $6P_{1/2}$  jeweils ein Dublett  $F$  bzw.  $F' = 3, 4$ . Im zweiten angeregten Niveau  $6P_{3/2}$  entsteht ein Quartett  $F' = 2, 3, 4, 5$ . Die aufgrund von Impuls- und Energieerhaltung erlaubten Übergänge der D1 Linie sind in Abbildung 2.2 (a) dargestellt. Das resultierende Absorptionsspektrum der Cäsium D1 Linie wird in Abbildung 2.2 (b) gezeigt. Die Hyperfeinstruktur des optischen Übergangs ist dabei gut erkennbar.

Eine zusätzliche Aufspaltung des Energieschemas findet statt, wenn sich das Atom

in einem externen Magnetfeld  $B_0$  befindet. Dieser nach dem niederländischen Physiker Zeeman benannte Effekt führt zu einer Aufspaltung der Hyperfeinkomponenten in sogenannte Zeeman-Niveaus  $m_f$ .

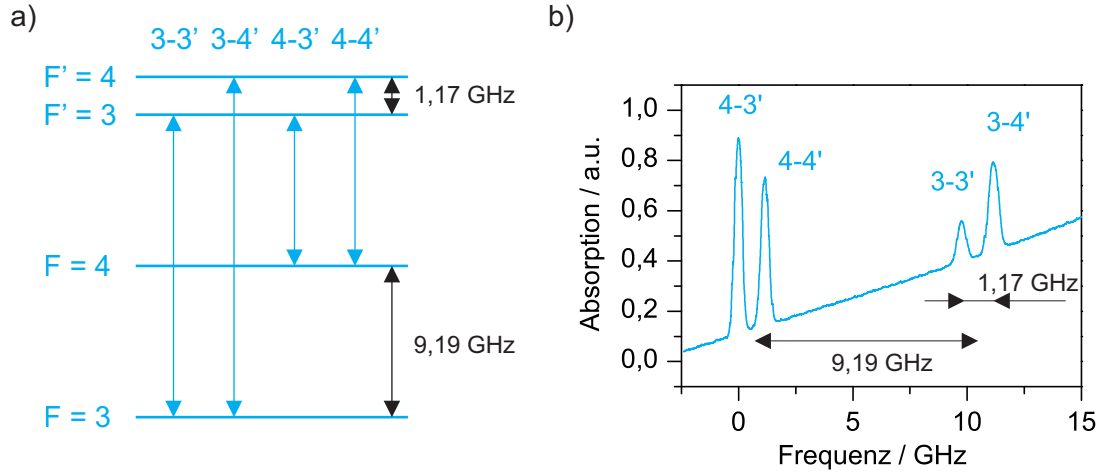


Abbildung 2.2.: Hyperfeinübergänge der Cäsium D1 Linie im (a) Energieschema und im (b) Absorptionsspektrum. Der Übergang  $4-3'$  ist der Übersichtlichkeit wegen auf die Frequenz 0 gelegt.

Jedes Hyperfeinniveau besitzt  $2F + 1$  Zeeman-Zustände  $|F, m_f\rangle$  (siehe Abbildung 2.1). Die Stärke der Zeeman-Aufspaltung ist abhängig von der Stärke des Magnetfeldes und ergibt sich für zwei benachbarte Zustände aus

$$\frac{1}{\hbar}(E_{m_f+1} - E_{m_f}) = \omega_L = \frac{g_F \mu_z}{\hbar} |B_0| = \gamma |B_0|, \quad (2.1)$$

mit dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$  und dem Landé-Faktor  $g_F$ .<sup>1</sup> Der Landé-Faktor ist abhängig vom Gesamtdrehimpuls  $F$  bzw.  $F'$ , wodurch sich für die jeweiligen Hyperfeinniveaus unterschiedlich starke Zeeman-Aufspaltungen ergeben (siehe Abbildung 2.1). Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist eine Materialkonstante und ist für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Cäsiums  $3,5 \text{ nT/Hz}$ . Die sich aus Gleichung 2.1 ergebende Kreisfrequenz  $\omega_L$  bezeichnet man als Larmorfrequenz. Für die im Rahmen der Zellcharakterisierung verwendeten Felder von  $5 \mu\text{T}$  bzw. eine mittlere Erdmagnetfeldstärke von ca.  $50 \mu\text{T}$  liegt diese Frequenz somit in einem Bereich von  $17,5 \text{ kHz}$  bzw.  $175 \text{ kHz}$ .

<sup>1</sup>Das Bohrsche Magneton für  $\mu_B$  ergibt sich aus  $\mu_B = (e\hbar)/(2m_e)$ . Der Landé-Faktor  $g_F$  für das Elektron ergibt sich aus einer komplizierten Funktion der einzelnen Quantenzahlen [29].



## 2.2. Optische Absorption und Profil der Spektrallinien

Die Absorption resonanter Strahlung in einem Medium kann über das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz

$$I = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-\sigma(\nu) n l}, \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Die durch das Medium transmittierte Intensität  $I$  ist abhängig von der einfallenden Intensität  $I_0$  sowie der optischen Weglänge  $l$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ist eine material- bzw. mediumabhängige Größe. Für ein optisches Medium, bestehend aus Atomen oder Molekülen in Gasphase, bietet sich die Darstellung mittels des Absorptionsquerschnitts  $\sigma(\nu)$  sowie der Atom(Molekül-)dichte der absorbierenden Teilchen  $n$  an, da das Absorptionsverhalten hier von diesen abhängig ist.

Zur Quantifizierung des Absorptionsverhaltens eines optischen Mediums kann die experimentell bestimmbare Größe der optischen Dichte  $OD$  herangezogen werden, welche, aus dem Absorptionsgesetz hergeleitet, durch

$$OD = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = n l \sigma(\nu), \quad (2.3)$$

gegeben ist. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu)$  bei einer betrachteten Frequenz bzw. Wellenlänge errechnet sich aus

$$\int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu = \pi r_e c f. \quad (2.4)$$

Hierbei sind  $r_e$  der Elektronenradius und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.<sup>2</sup> Der dimensionslose Wert  $f$ , bekannt als Oszillatorstärke bzw.  $f$ -Wert, kennzeichnet die Kopplung des Übergangs zwischen zwei (elektromagnetischen) Zuständen durch elektromagnetische Strahlung. Es existiert jeweils einen  $f$ -Wert für die Emission und Absorption von Strahlung durch ein Atom. Für Alkaliatome entspricht der  $f$ -Wert für die Absorption bei der D1- bzw. D2-Linie  $f_{D1} \approx 1/3$  bzw.  $f_{D2} \approx 2/3$  [30].

Diese Betrachtung ist jedoch nur für den Fall eines vollständig monochromatischen

---

<sup>2</sup>Der Elektronenradius beträgt  $2,82 \cdot 10^{-15}$  m, die Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^8$  m/s.

Übergangs zutreffend. Wie bereits im Absorptionsspektrum in Abbildung 2.2 (b) zu erkennen ist, kann den einzelnen (quantenmechanischen) Übergängen jedoch keine scharfe Frequenz zugeordnet werden. Verschiedene Mechanismen führen zu einer Verbreiterung (und teilweise auch zu einer Verschiebung) der Absorptionslinien bzw. einzelnen Übergänge.

Die **natürliche Linienbreite**<sup>3</sup> ist durch der begrenzten Lebensdauer des angeregten Zustandes bedingt. Klassisch kann man den Effekt über das Modell des angeregten Elektrons als gedämpften harmonischen Oszillator erklären. Die Dämpfung der Amplitude der Oszillation lässt sich aus der Überlagerung mehrere monochromatischer Wellen herleiten. Im Fourier-Raum ergibt sich somit ein Peak definierter Breite um die Mittenfrequenz  $\nu_0$ . Das Profil des Peaks entspricht dabei einer Lorentzkurve. Die Bestimmung der Peakbreite gelingt aus der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta E \Delta t = \hbar. \quad (2.5)$$

Bei der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands von  $\tau_{\text{nat}} = \Delta t$  lässt sich die Energie somit nur auf  $\Delta E = \hbar/\tau_{\text{nat}}$  genau bestimmen. In Verbindung mit der Beziehung

$$E = 2\pi\hbar\nu, \quad (2.6)$$

ergibt sich die Unschärfe bzw. natürliche Linienbreite der Resonanzlinie aus

$$\Gamma_{\text{nat}} = \Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{nat}}}. \quad (2.7)$$

Für die D1-Linie des Cäsiums (mit dem angeregten Zustand  ${}^6\text{P}_{1/2}$ ) beträgt die Lebensdauer ca. 35 ns [31]. Hieraus ergibt sich eine natürlichen Linienbreite von ca. 5 MHz. Das normierte Intensitätsprofil der Absorptionslinie ist durch

$$I_{\text{nat}}(\nu) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma_{\text{nat}}}{(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{\Gamma_{\text{nat}}}{2})^2}, \quad (2.8)$$

gegeben. Bei Zusammenstößen des angeregten Atoms mit anderen Teilchen (Atome, Ionen) kommt es zu Wechselwirkungen mit diesen und hierdurch zur

---

<sup>3</sup>Die auch nachfolgend erwähnte Linienbreite entspricht der Halbwertsbreite des Signals (*full width at half maximum*: FWHM).

sogenannten **Stoß-** bzw. **Druckverbreiterung** der Resonanzlinien. Die Stärke dieser Wechselwirkungen hängt von der Art der am Stoß beteiligten Teilchen, dem Abstand  $R$  der Teilchen voneinander<sup>4</sup> sowie von der Häufigkeit dieser Zusammenstöße zwischen den Teilchen ab. Unterscheiden kann man zwischen elastischen und inelastischen Stößen. Bei inelastischen Stößen wird die Energie eines angeregten Atoms ganz oder teilweise in innere Energie des Stoßpartners bzw. in Bewegungsenergie beider am Stoß beteiligten Teilchen umgewandelt. Stöße dieser Art bezeichnet man als löschende bzw. *Quenching*-Stöße, weil diese die Besetzungszahl des angeregten Niveaus und somit die Fluoreszenz vermindern. Die Häufigkeit eines solchen Stoß errechnet sich aus

$$\nu_q = v_{th} n_q \sigma_q, \quad (2.9)$$

mit dem Stoßquerschnitt der am Stoß beteiligten Teilchen  $\sigma_q$ , der Teilchendichte  $n_q$  der die angeregten Atome „stoßenden“ Teilchen (welche proportional zum Druck ist) und der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen  $v_{th} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$  mit der reduzierten Masse der am Stoß beteiligten Teilchen  $\mu$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Effektiv verringert sich die Lebensdauer des angeregten Zustands durch diese Stöße, wodurch Gleichung 2.7 erweitert werden kann zu

$$\Gamma'_{nat} = \frac{1}{2\pi\tau_{nat}} + \nu_q. \quad (2.10)$$

Treten zwischen den Teilchen elastische Stöße auf, kommt es durch Wechselwirkungen (Stark-Effekt, Van-der-Waals-Wechselwirkung) der Stoßpartner miteinander zu Verzerrungen in der Energie des angeregten Niveaus der Valenzelektronen. Der Betrag dieser Verzerrung bzw. Verschiebung ist abhängig vom Abstand  $R$  der Stoßpartner zueinander, welcher wiederum abhängig von Teilchendichte bzw. Druck ist. Aufgrund der statistischen Verteilung von  $R$  ist auch die Frequenz  $\nu$  statistisch um einen Mittelwert verteilt, d.h. die Linie wird durch diese Wechselwirkung effektiv verbreitert. Nach der zeitlich begrenzten Wechselwirkung entspricht die Energie des angeregten Niveaus wieder ihrem Ursprungswert. Zusätzlich zu der Verbreiterung der Linie kommt es im Zuge dieser elastischen Stöße auch zu einer Verschiebung der Mittenfrequenz  $\nu_0$ . Verschiebt sich diese zu größeren Frequenzen, stammt die hierfür benötigte Energie aus der kinetischen

<sup>4</sup>Als Stoß wird ein Vorgang bezeichnet, bei dem sich zwei Stoßpartner auf einen Abstand  $R$  annähern, ab welchem sich diese merklich gegenseitig beeinflussen.

Energie der Stoßpartner. Bei einer Verschiebung hin zu kleineren Frequenzen wird der Energieüberschuss entsprechend in kinetische Energie umgewandelt. Da diese Änderungen der Absorptionslinie ebenfalls einem Lorentzprofil entsprechen, kann Gleichung 2.8 erweitert werden zu

$$I_L(\nu) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma'_{\text{nat}} + nv_{\text{th}}\sigma_b}{(\nu - \nu_0 - nv_{\text{th}}\sigma_s)^2 + \left(\frac{\Gamma'_{\text{nat}} + nv_{\text{th}}\sigma_b}{2}\right)^2}. \quad (2.11)$$

Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_b$  für die Verbreiterung bzw.  $\sigma_s$  für die Verschiebung der Linie sind experimentell bestimmbar. Die resultierende Linienbreite der Lorentzkurve ergibt sich aus

$$\Gamma_L = \Gamma'_{\text{nat}} + nv_{\text{th}}\sigma_b. \quad (2.12)$$

Eine häufig gewählte Form die Stärke der Wechselwirkung durch den Stoß theoretisch zu beschreiben ist jene über das Wechselwirkungspotenzial  $V(R) = \frac{C_n}{R^n}$ <sup>5</sup>. Der hierzu am häufigsten verwendete Ansatz ist

$$V(R) = \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_{12}}{R^{12}}, \quad (2.13)$$

bekannt als Lennard-Jones-Potenzialansatz. Der Term mit  $n = 12$  beschreibt dabei eine repulsive Wechselwirkung der Stoßpartner durch den Einfluss der Hülfelektronen aufeinander. Die durch Van-der-Waals Kräfte auftretende gegenseitige Anziehung der Stoßpartner findet im Term mit  $n = 6$  Ausdruck. Die Bestimmung der Werte  $C_n$  ist Gegenstand diverser wissenschaftlicher Arbeiten und Veröffentlichungen [32–36]. Das Profil der Spektrallinie kann dann als Funktion von  $R$  sowie den Potenzialen  $V_e(R)$  und  $V_g(R)$  für angeregten und Grundzustand dargestellt werden (siehe Ref. [24]).

Die bis hierhin beschriebenen Veränderungen der Spektrallinie in Form eines Lorentzprofils verursachen die Veränderung des Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  für die Mittenfrequenz  $\nu_0$  zu

$$\sigma_L(\nu_0) = \frac{2r_e c f}{\Gamma_L}. \quad (2.14)$$

---

<sup>5</sup>Die Variable  $n$  kann je nach Art der Wechselwirkung unterschiedliche Werte annehmen. So entsprechen  $n = 2, 4$  der Verbreiterung bzw. Verschiebung der Linie aufgrund des Stark-Effekts, was hauptsächlich in Plasmanentladungen von Bedeutung ist. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen finden im Term mit  $n = 3$  Ausdruck.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Mechanismen, welche eine Lorentz-förmige Verbreiterung der Absorptionslinie verursachen, kommt es aufgrund der thermischen Eigenbewegung der Teilchen zu einer weiteren Verbreiterung der Absorptionslinie in Form eines Gaußprofils. Diese, dem Dopplereffekt geschuldete Verbreiterung, wird diesem folgend auch als **Dopplerverbreiterung** bezeichnet. Ausgehend von der Annahme, dass ein ruhendes Atom Strahlung der Frequenz  $\nu_0$  emittiert (und ebenso absorbiert), ändert sich diese Frequenz, wenn sich das Atom relativ zum Betrachter bewegt auf

$$\nu_{\text{Doppler}} = \nu_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right), \quad (2.15)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und  $v_z \ll c$  der Geschwindigkeitskomponente des Atoms in Richtung des Beobachters (wobei diese im betrachteten Fall der z-Achse entspricht). Befindet sich das Gas in einem thermischen Gleichgewicht, entspricht die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in guter Näherung einer Maxwellverteilung. Die Wahrscheinlichkeit für ein absorbierendes Teilchen sich mit einer Geschwindigkeit  $v_z$  innerhalb des Intervalls  $v_z$  bis  $v_z + dv_z$  zu bewegen errechnet sich aus

$$P(v_z)dv_z = \frac{n_i(v_z)dv_z}{N_i} = \frac{1}{v_w\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{v_z}{v_w}\right)^2\right)dv_z. \quad (2.16)$$

Hierbei entspricht  $n_i(v_z)$  der Dichte von absorbierenden Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v_z$ ,  $N_i$  der Dichte aller absorbierenden Teilchen und  $v_w = \sqrt{2k_B T/m}$  der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der Teilchen. In Verbindung mit Gleichung 2.15 erhält man

$$P(\nu)d\nu = \frac{n_i(\nu)d\nu}{N_i} = \frac{1}{v_w\nu_0\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0 v_w/c}\right)^2\right)d\nu. \quad (2.17)$$

Da die durch das optische Medium absorbierte Intensität (siehe Definition der  $OD$  in Gleichung 2.3) proportional zur Teilchendichte  $n_i(\nu)$  ist, kann das normierte Intensitätsprofil ausgedrückt werden durch

$$I_G(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Gamma_{\text{Doppler}}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_{\text{Doppler}}}\right)^2\right). \quad (2.18)$$

Die Linienbreite dieses Gaußprofils ergibt sich aus

$$\Gamma_G = \Gamma_{\text{Doppler}} = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 v_w}{c}, \quad (2.19)$$

der Absorptionsquerschnitt einer so veränderten Spektrallinie ist gegeben durch

$$\sigma(\nu_0) = \frac{2r_e c f \sqrt{\pi \ln 2}}{\Gamma_G}. \quad (2.20)$$

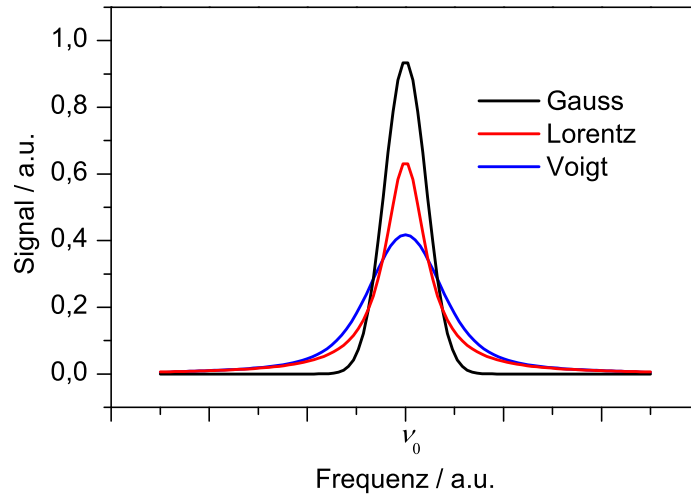


Abbildung 2.3.: Vergleich von Gauß- und Lorentzprofil mit  $\Gamma_G = \Gamma_L$  sowie dem aus der Überlagerung beider entstehenden Voigtprofil. Alle drei Profile sind so skaliert, dass die Integrale der Kurven identisch sind.

Aus der Überlagerung der verschiedenen Mechanismen bzw. Linienverbreiterungen ergibt sich ein Voigt-Profil. Mathematisch betrachtet stellt es die Faltung eines Gauss- mit einem Lorentz-Profil dar

$$I_V(\nu) = (I_G * I_L)(\nu). \quad (2.21)$$

Die Bestimmung der Linienbreite des Voigt-Profils ist analytisch komplex und soll hier nicht näher erklärt werden. Ansätze zur näherungsweisen Bestimmung der Linienbreite wurden Mitte des vergangenen Jahrhunderts veröffentlicht [37, 38]. Die einfachste Lösung stellte Whiting [39] als

$$\Gamma_V = \frac{1}{2}(C_1\Gamma_L + \sqrt{C_2\Gamma_L^2 + 4C_3\Gamma_G^2}) \quad (2.22)$$

vor. Die Konstanten  $C_1$ ,  $C_2$  sowie  $C_3$  entsprechen jeweils dem Wert 1. Die Ungenauigkeit dieser Näherung liegt bei ca. 1%. Durch die in Ref. [40] veröffentlichte Anpassung der Variablen zu  $C_1 = 1,0692$ ,  $C_2 = 0,86639$  und  $C_3 = 1$  kann die Ungenauigkeit der Näherung auf  $< 0,02\%$  verringert werden.

Für das resultierende Voigtprofil ergibt sich der Absorptionsquerschnitt aus

$$\sigma(\nu_0) = \pi r_e c f \text{Re}[I_V(\nu_0)]. \quad (2.23)$$

Diagramm 2.3 stellt beispielhaft die verschiedenen Profile gegenüber. Das sich ergebende Voigtprofil ähnelt im Zentrum einem Gauß, ist in den Randbereichen jedoch durch das Lorentzprofil dominiert.

## 2.3. Optisches Pumpen

Betrachtet man die in Abbildung 2.1 dargestellten Veränderungen des Grundzustands  $^6S_{1/2}$  (Hyperfein- und Zeeman-Aufspaltung), ist gut erkennbar, dass einige Zustände  $|F, m_F\rangle$  energetisch günstiger für das Valenzelektron liegen als andere (die Energie dieser Zustände ist geringer, die freie Energie somit größer). Trotz dessen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron bei Raumtemperatur einen bestimmten Zustand  $|F, m_F\rangle$  des Niveaus  $^6S_{1/2}$  besetzt, für alle Zustände in etwa identisch. Der Grund hierfür ist, dass sowohl die Hyperfeinaufspaltung des Grundzustands mit 9,19 GHz als auch die Zeeman-Aufspaltung im Erdmagnetfeld mit ca. 200 kHz sehr klein gegenüber der thermischen Energie von 6 THz (bei Raumtemperatur) sind. Die Veränderung dieser Besetzungswahrscheinlichkeit der Zeeman-Niveaus mittels resonanter Strahlung wird als optisches Pumpen [41] bezeichnet und wurde im Prinzip erstmals durch Kastler [42] 1950 beschrieben.<sup>6</sup> Je nach Polarisierung der verwendeten Strahlung unterscheidet man zwischen dem *Alignment* bei der Verwendung von  $\pi$ -polarisierter (linear) Strahlung, sowie der Orientierung bei der Verwendung von  $\sigma^{+/-}$ -polarisierter (zirkular polarisiert rechts- bzw. linksdrehend) Strahlung. Das Pumpen mittels  $\pi$ -polarisierter Strahlung kann als Überlagerung von  $\sigma^{+}$ - und  $\sigma^{-}$ -polarisierter Strahlung aufgefasst werden. Aufgrund der Bedeutung für die vorliegende Arbeit soll im Folgenden

<sup>6</sup>Erste Ergebnisse zu Untersuchungen hierzu wurden bereits vorher in französischsprachigen Veröffentlichungen vorgestellt [43, 44].

beispielhaft das Pumpen des Übergangs  $F = 4 \rightarrow F' = 3$  mittels  $\sigma^+$ -polarisierter Strahlung behandelt werden.

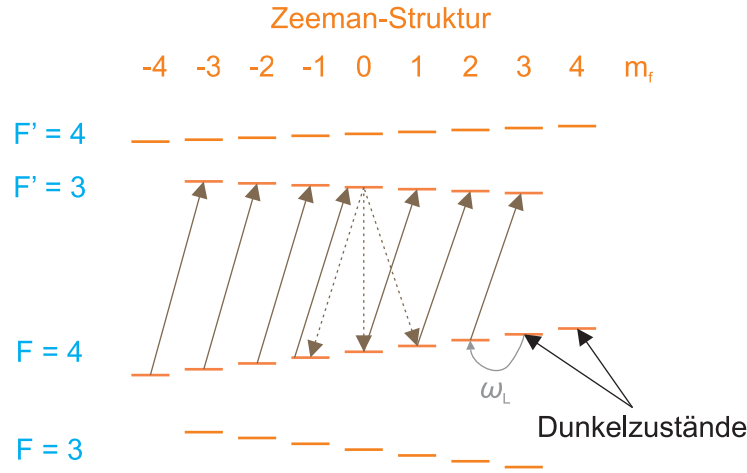


Abbildung 2.4.: Optisches Pumpen des  $F = 4 \rightarrow F' = 3$  von Cäsium mit resonanter,  $\sigma^+$  polarisierter Strahlung.

Ausgegangen wird von einem Pumpstrahl resonanter Strahlung mit der Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$ . Für  $\sigma^+$ -polarisierte Strahlung besitzen alle Photonen einen Drehimpuls von  $\hbar$  entlang dieser Achse. Absorbiert ein Atom ein solches Photon, wird dessen Drehimpuls aufgrund der Impulserhaltung auf das absorbierende Atom bzw. dessen Valenzelektron übertragen. Der Spin des Elektrons wird entlang  $\vec{k}$  ausgerichtet. Im optischen Medium entsteht durch die Ausrichtung bzw. Polarisation der Spins eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$ . Zieht man nun das Energieschema in die Betrachtung mit ein, kommt es beim Übergang vom Grundniveau ins angeregte Niveau somit zu einer Veränderung der magnetischen Quantenzahl  $m_F$  um  $+1$  (siehe Abbildung 2.4).<sup>7</sup> Nach der mittleren natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands  $^2P_{1/2}$  kehrt das Atom unter Aussendung eines linear oder zirkular polarisierten Photons wieder in den Grundzustand zurück. Die möglichen Auswahlregeln für diesen Prozess sind  $\Delta F = 0, 1$  sowie  $\Delta m_F = 0, \pm 1$ , wobei ein Übergang mit  $\Delta F = 0$  sowie  $m_{F'} = 0 \rightarrow m_F = 0$  nicht erlaubt ist. Die relativen Wahrscheinlichkeiten für den Abfall in die Zeeman-Niveaus des Grundzustand können mittels der Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmt werden.[29]

<sup>7</sup>Bei der Verwendung von  $\sigma^-$ -polarisierter Strahlung kommt es entsprechend zur Veränderung der magnetischen Quantenzahl  $m_F$  um  $-1$ .



Da hiermit eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass der Zyklus aus Absorption und Emission mit der Erhöhung der magnetischen Quantenzahl  $m_F$  einhergeht, tendiert das Atom beim Durchlaufen mehrerer Zyklen aus Absorption und Emission hin zu Zuständen hoher magnetische Quantenzahl  $m_F$ . In einem Medium bestehend aus solchen Atomen entsteht somit eine Besetzungsinversion, gleichbedeutend zu einer nicht thermischen Besetzung der einzelnen Niveaus. Dieser Fall wird als polarisiert bzw. orientiert bezeichnet. Die Erzeugung einer Besetzungsinversion mittels optischer Anregung wird als optisches Pumpen bezeichnet.

Die Absorption eines  $\sigma^+$ -polarisierten Photons durch ein Cäsiumatom ist so lange möglich, wie mit der Anregung eine Erhöhung der magnetischen Quantenzahl um 1 erfolgen kann. Für den hier besprochenen Übergang ist dies für die Zustände  $|F = 4, m_F = 3, 4\rangle$  nicht möglich, da im angeregten Zustand keine entsprechenden Zeeman-Niveaus vorhanden sind (siehe Abbildung 2.4). Die Zeeman-Niveaus, aus denen kein weiterer Übergang durch die resonante Strahlung mehr induziert werden können, bezeichnet man als Dunkelzustände (*dark states*).

Zeitgleich zum optischen Pumpen kommt es zu Prozessen, welche zu einem „Mischen“ der Zustände bzw. zur Relaxation führen. Dies ist dem optischen Pumpen entgegengerichtet und würde, ohne weiteres optisches Pumpen wieder zu einer Gleichbesetzung aller Zustände führen. Diese Prozesse (siehe Kapitel 2.4.4) limitieren die Polarisation auf Werte kleiner 1.

Ein weiterer der Polarisation entgegen wirkender Effekt ist, insbesondere innerhalb von Medien mit großer optischer Dichte  $OD$ , die Vielfachstreuung von Photonen (*radiation trapping*). Sendet ein angeregtes Elektron beim Abfall in den Grundzustand resonante Strahlung mit zirkularer oder linearer Polarisation aus, erfolgt dies isotrop in alle Raumrichtungen. Die Strahlung wird makroskopisch also gestreut. Die gestreuten bzw. reemittierten Photonen besitzen (zum größten Teil) nicht die Polarisation der Pumpstrahlung und können durch andere Atome wiederum absorbiert werden, wodurch effektiv eine Depolarisation dieser Atome hervorgerufen wird. Ohne Gegenmaßnahmen beschränkt dies die maximal zulässige Teilchendichte bei Experimenten und Anwendungen des optischen Pumpens [45–47]. Eine Möglichkeit die Vielfachstreuung einzuschränken ergibt sich durch die Zugabe eines molekularen Fremdgases (*Quenching*-Gas) zu dem Alkalidampf. Die Voraussetzung für dessen Eignung zum *Quenching* ist das Vorhandensein von

Vibrations- und Rotationsbanden. Bei inelastischen Zusammenstößen zwischen einem angeregten Alkaliatom und einem Molekül des Fremdgases kann somit Anregungsenergie des Alkaliatoms in Bewegungsenergie<sup>8</sup> des Fremdgasmoleküls oder umgekehrt umgewandelt werden (siehe 2.2). Beim Abfall in den Grundzustand sendet das Alkaliatom somit nichtresonante Strahlung aus. Die Darstellung des Prozesses im Energieschema ist in Abbildung 2.5 sichtbar. Erstmals beschrieben wurde dieser Prozess durch Franz [48]. Sehr gut als *Quenching*-Gas geeignet ist Stickstoff ( $N_2$ ), da dessen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_q$  für den *Quenching*-Prozess mit  $\sigma_q(\text{Cs-N}_2) = 6,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [49] für Cäsium und  $\sigma_q(\text{Rb-N}_2) = 5,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [50]) für Rubidium sehr groß ist, es jedoch chemisch vollkommen unbedenklich bzw. inert ist.

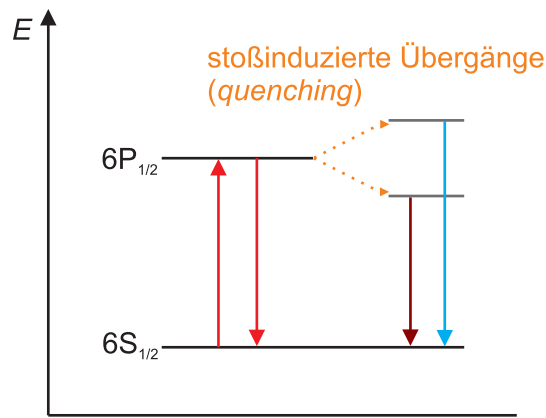


Abbildung 2.5.: Darstellung des *Quenching*-Prozesses im Energieschema.

## 2.4. Das optisch gepumpte Magnetometer (OPM)

Die Messung eines Magnetfeldes mit Hilfe eines OPM basiert darauf, dass die optischen Eigenschaften eines Mediums (unter bestimmten Voraussetzungen) aufgrund des Zeeman-Effekts abhängig von dem das Medium durchsetzenden Magnetfeld  $B_0$  sind. Den eigentlichen Messwert bildet die Intensität der durch das Medium transmittierten Strahlung. Für das hierzu verwendete Messverfahren wird eine Doppelresonanzmethode verwendet, d.h. es werden zwei elektromagnetische Felder bzw. Wellen verwendet, welche mit den Atomen des Mediums wech-

<sup>8</sup>Hiermit ist weniger die thermische Bewegung des Moleküls, sondern vielmehr Schwingungsenergie der Atome im Molekül gemeint.

selwirken. Zum einen wird ein optisch resonanter Laser als sogenannte „Pumpe“ genutzt, um eine Besetzungsinversion zu bewirken, d.h. das Medium mittels optischen Pumpens zu polarisieren. Zum anderen wird ein elektromagnetisches Feld als sogenannte „Probe“ dazu verwendet, um dieser Besetzungsinversion entgegen zu wirken und entvölkerte Zustände wieder neu zu besetzen.

Die quantenmechanische Erklärung des Messprinzips gelingt relativ einfach. Die Atome des Mediums werden durch den Laser („Pumpe“) optisch in Dunkelzustände (*dark states*) gepumpt, wodurch das Medium zunehmend transparent wird. Das eingestrahlte Wechselfeld  $\vec{B}_1$  führt im Resonanzfall ( $\omega_1 = \omega_L$ ) dazu, dass Atome aus dem Dunkelzustand in Zustände übergehen, in denen sie wiederum Strahlung absorbieren können. Über die Bestimmung der Frequenz des Wechselfeldes kann aus Gleichung 2.1 die Stärke des Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  skalar bestimmt werden.

Die halbklassische Erklärung des Messprinzips bietet für die nachfolgenden Betrachtungen (insbesondere der Relaxation, siehe 2.4.4) einige Vorteile. Die Spins der Valenzelektronen in einem optischen Medium werden als magnetische Momente betrachtet. Durch die im Zuge der Absorption erfolgte Übertragung des Impulses der zirkular polarisierten Photonen auf die Valenzelektronen werden deren magnetische Momente ausgerichtet. Dies erfolgt, je nach Spin des Elektrons von  $\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ , parallel oder antiparallel zu der Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$  des Pumpasers. Das optische Medium weist damit eine makroskopische Magnetisierung  $M$  auf. Ist das Medium von dem (zu messenden) Magnetfeld  $\vec{B}_0$  durchsetzt, präzedieren die Spins um die Richtung des Feldes mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$ . Bezogen auf die Phase der Einzelspins verläuft die Präzession jedoch vollkommen asynchron. Strahlt man nun das Wechselfeld  $\vec{B}_1$  ein, zwingt man im Resonanzfall  $\omega_1 = \omega_L$  den präzedierenden Spins eine gemeinsame Phase auf, die Spins präzedieren dann synchron. Infolge der Präzession der Magnetisierung wird eine Änderung im Absorptionsvermögens des Mediums hervorgerufen, welche mit der Larmorfrequenz moduliert ist. Aus der Messung der durch das Medium transmittierten Leistung mittels einer Photodiode kann somit die Stärke des Magnetfeldes bestimmt werden. Analytisch kann der Einfluss des zu messenden Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  sowie des eingestrahnten Wechselfeldes  $\vec{B}_1$  auf die Magnetisierung eines Mediums aus den Bloch-Gleichungen [51] ermittelt werden. Für den einfachsten Fall mit  $F = 1/2$  ergibt sich die zeitliche Änderungen der Magnetisierung dann aus

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma \vec{B}(t). \quad (2.24)$$

Dies spiegelt jedoch nur eine vereinfachte Betrachtung wider, da nur die Wechselwirkungen der Spins (bzw. der Magnetisierung  $\vec{M}$ ) mit Magnetfeldern  $\vec{B}_1$  und  $\vec{B}_0$  betrachtet werden. Erklären lässt sich mit Gleichung 2.24 also nur die Präzession der Spins um die Richtung des Magnetfeldes<sup>9</sup>, nicht jedoch die Wechselwirkungen mit der weiteren Umgebung sowie die Wirkung des optischen Pumpens ans sich. Zieht man diese Punkte mit ein wird Gleichung 2.24 erweitert zu

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma \vec{B}(t) + \begin{pmatrix} \frac{-M_x(t)}{T_2} \\ \frac{-M_y(t)}{T_2} \\ \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \end{pmatrix} + \Gamma_P \vec{M}(t). \quad (2.25)$$

Die transversale Magnetisierung relaxiert mit der Zeitkonstante  $T_2$ , beispielsweise durch die Dephasierung der Einzelspins über Spin-Spin-Wechselwirkungen, gegen 0. Die longitudinale Magnetisierung relaxiert mit der Zeitkonstante  $T_1$  gegen die thermische Magnetisierung  $M_0$  bzw. den Gleichgewichtszustand. Gleichzeitig wird durch optisches Pumpen eine Magnetisierung entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserlichts erzeugt. Die Stärke des Effekts ist abhängig von der Pumprate  $\Gamma_P$ . Da dies der Präzession der Spins um die Richtung des Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  entgegenwirkt, kann dieser Effekt als weiterer Relaxationsmechanismus betrachtet werden.

Grundsätzlich können, abhängig davon welche Komponente detektiert wird, zwei Typen von Magnetometersetups unterschieden werden. Bei der Detektion der longitudinalen Komponente das  $M_z$ -Magnetometer sowie bei der Detektion der transversalen Komponente der Magnetisierung das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete  $M_x$ -Magnetometer.

### 2.4.1. Die $M_x$ -Methode

Der Ursprung der  $M_x$ -Methode geht auf Arbeiten von Dehmelt [14, 52] sowie Bell und Bloom [15] zurück. Sie ermöglicht die direkte Messung der Larmorfrequenz  $\omega_L$ . Der grundsätzliche geometrische Aufbau hierzu ist in Abbildung 2.6 darge-

---

<sup>9</sup>Unter der Annahme, dass  $\vec{B}_0$  konstant und entlang der z-Achse ausgerichtet ist, bleibt die z-Komponente des Moments konstant und die transversalen Komponenten rotieren mit der Larmorfrequenz um die z-Achse.

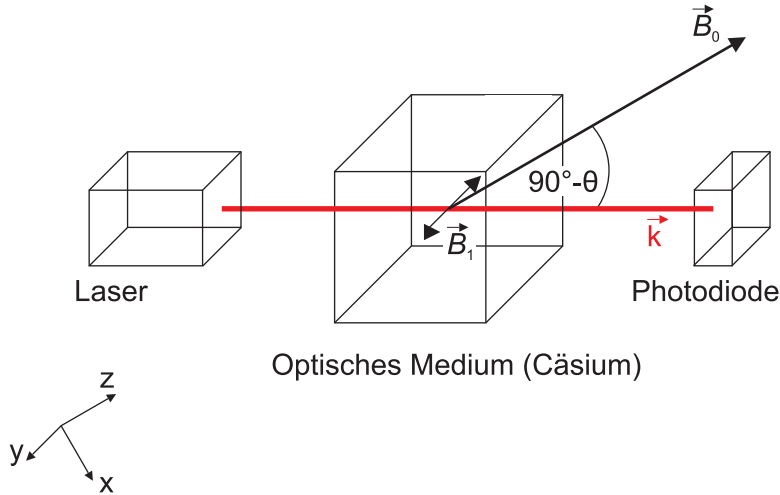


Abbildung 2.6.: Grundsätzliche Geometrie eines optischen Magnetometers im  $M_x$ -Aufbau.

stellt. Ein Laser emittiert resonante Strahlung (die zirkular polarisiert wird) mit der Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$ . Dieser Vektor liegt in der xz-Ebene des Systems. Der Vektor des zu messenden Magnetfelds  $\vec{B}_0$  entspricht per Definition der z-Achse. Der Winkel zwischen  $\vec{B}_0$  und  $\vec{k}$  wird definiert als  $90 - \Theta$ , womit das Magnetfeld bei  $\Theta = 0$  senkrecht und bei  $\Theta = 90$  parallel zu  $\vec{k}$  steht. Das Wechselfeld  $\vec{B}_1$  ist entlang der y-Achse<sup>10</sup> orientiert.

Als Messwert dient die Intensität des Lichts, welches durch das optische Medium transmittiert wird. Diese ist abhängig von der Polarisierung  $P$  bzw. Magnetisierung  $M$  des Cäsiumdampfs. Da dessen Absorptionskoeffizient für zirkular polarisiertes Licht proportional zu der Projektion der Magnetisierung  $\vec{M}$  auf  $\vec{k}$  ist, verursacht die Präzession von  $\vec{M}$  eine Modulation der durch das Medium transmittierten Intensität. Die Frequenz dieser Modulation entspricht der Larmorfrequenz. Aus der stationären Lösung der Bloch-Gleichung (2.25) kann die Form des Messsignals gewonnen werden. Die In-Phase- ( $P_x$ ) und Quadratur-Komponenten ( $P_y$ ) des Messsignals in Bezug auf die Oszillation des  $B_1$ -Feldes ergeben sich dann aus

$$P_x = P_0 \sin(2\theta) \frac{\Omega \Gamma_2}{\Omega^2 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} + \Gamma_2^2 + \delta^2}, \quad (2.26)$$

<sup>10</sup>Ursprünglich wurde von Bloom [53] die Forderung nach  $\vec{B}_1 \perp \vec{k}$  formuliert. Hieraus ergeben sich bei der Messung mit Lock-In jedoch Phasenprobleme. Als Lösung hierfür bietet sich die Anordnung mit  $\vec{B}_1 \parallel \vec{k}$  an.[54]

und

$$P_y = -P_0 \sin(2\theta) \frac{\Omega \delta}{\Omega^2 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} + \Gamma_2^2 + \delta^2}. \quad (2.27)$$

Hierbei sind  $\Gamma_1 = \frac{1}{T_1}$  und  $\Gamma_2 = \frac{1}{T_2}$  die longitudinale bzw. transversale Relaxationsrate,  $\Omega = \gamma \cdot B_1$  die Rabi-Frequenz,  $B_1$  die Amplitude des oszillierenden Magnetfeldes, und  $\delta = \omega_1 - \omega_L$  die Verstimmung der Frequenz des  $B_1$ -Felds von der Larmorfrequenz. Die Größe  $P_0$  definiert die Amplitude des Signals. Sie ist unter anderem abhängig von der Teilchendichte der Alkaliatome, deren Absorptionsquerschnitt sowie der Leistungsdichte der zum optischen Pumpen verwendeten Strahlung (siehe Abschnitt 2.2). Aus den Gleichungen wird ersichtlich, dass die Signale bei  $\theta = 45^\circ$  am größten sind, weshalb diese Methode auch als  $45^\circ$ -Methode bezeichnet wird. Beide Signalkomponenten weisen im Fall  $\delta = 0$  resonantes Verhalten auf. Die Komponente  $P_x$  hat einen absorptiven, die Komponente  $P_y$  einen dispersiven Verlauf (siehe Abbildung 2.7).<sup>11</sup> Das Phasensignal kann über

$$\varphi = \arctan \frac{P_y}{P_x} = -\arctan \frac{\delta}{\Gamma_2}, \quad (2.28)$$

berechnet werden.

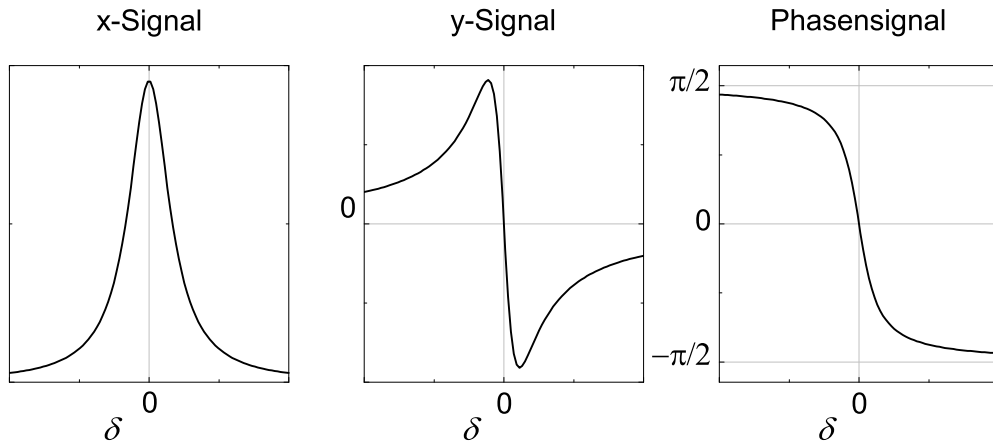


Abbildung 2.7.: Nach den Gleichungen 2.26, 2.27 bzw. 2.28 ermittelte  $P_x$ -,  $P_y$ - und Phasensignale.

Phasensignal und  $P_y$  eignen sich aufgrund des jeweiligen Verlaufs gut als Regelgröße für eine Rückkopplung zur Stabilisierung auf der Larmorfrequenz und somit

<sup>11</sup>Bei der Demodulation des Lock-Ins mit passender Referenzphase.

für den Sensorbetrieb. Bevorzugt wird in der Regel das  $P_y$ -Signal gegenüber dem streng monotonen Phasensignal als Regelgröße verwendet, da dieses durch den steileren Nulldurchgang eine größere Regelgeschwindigkeit ermöglicht.

### 2.4.2. Empfindlichkeit der Magnetfeldmessung

Die fundamentale spektrale Empfindlichkeit der Magnetfeldmessung bei einer Messzeit von einer Sekunde, gleichbedeutend mit der kleinsten messbaren Änderung des Magnetfeldes, ergibt sich aus

$$\delta B_{n,\text{fund}} = \frac{1}{\gamma \sqrt{nVT_2}}. \quad (2.29)$$

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des verwendeten Alkali-Metalls und  $V$  das Messvolumen. Dieses unterliegt in der Praxis Beschränkungen hinsichtlich der Gesamtgröße des Sensors sowie dessen Einsatz in inhomogenen Feldern (siehe Abschnitt 2.4.4). Möglichkeiten zur Verbesserung der Empfindlichkeit bieten sich somit zum einen über die Erhöhung der Teilchendichte  $n$  der Alkaliatome, welche in Verbindung mit dem Volumen die Gesamtzahl  $N = nV$  der an der Messung beteiligten Alkaliatome bestimmt. Zum anderen ist eine Empfindlichkeitsverbesserung durch die Erhöhung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  möglich. Die Bedeutung der Relaxationszeit auf die Empfindlichkeit lässt sich wie folgt erklären. Je größer die Relaxationszeit des Systems, desto länger kann eine bestehende Polarisation des Systems vermessen und mit steigender Messzeit somit die Empfindlichkeit der Messung erhöht werden. Die grundsätzliche Beschränkung der fundamentalen Empfindlichkeit stellt die quantenmechanische Unschärfe der Messung der Spinpräzession dar (*spin projection noise*). Andere Rauschbeiträge zum Signal werden bei dieser Betrachtung nicht mit einbezogen.

Eine häufig genutzte Kenngröße für die Charakterisierung einer Magnetometerzelle bzw. eines Magnetometersetups bildet die schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit  $\delta B_{\text{shot}}$ . Diese beinhaltet den Einfluss des durch die Quantelung des verwendeten Lichts hervorgerufenen Signalrauschens (Schrotrauschen) auf die Empfindlichkeit der Messung. Sie stellt für ein Magnetometer die (technolog.) untere Grenze, also die beste erreichbare Empfindlichkeit dar und errechnet sich aus

$$\delta B_{\text{shot}} = \frac{G}{\gamma} \frac{\sqrt{2eI_{\text{DC}}}}{\left. \frac{dP_y(\nu)}{d\nu} \right|_{\Delta\nu=0}} \frac{1}{\sqrt{\Delta f}}, \quad (2.30)$$

mit der Bandbreite der Messung  $\Delta f$ , dem Anstieg von  $P_y$  im Nulldurchgang  $\left. \frac{dP_y(\nu)}{d\nu} \right|_{\Delta\nu=0}$ , dem Verstärkungsfaktor  $G$  des hinter der Photodiode liegenden Transimpedanzwandlers sowie dem gemessenen Photostrom  $I_{DC}$ . Diese Empfindlichkeit der Messung wird dann erreicht, wenn andere in der Praxis relevante technische Rauschquellen bzw. deren Rauschpegel (Rauschen des Pumplasers, des  $B_1$ -Felds, der Zelltemperatur usw.) sehr klein gegenüber dem Schrotrauschen der Photodiode sind. Im Allgemeinen dient diese Größe der quantitativen Bewertung einer Alkalidampfzelle. In der Praxis annähern kann man sich ihr mit erhöhtem technischen Aufwand durch die Verwendung rauscharmer Elektronik und Laser sowie durch Anpassungen in der Magnetometerkonfiguration [55].

Wird die Messung neben dem Schrotrauschen durch weitere Rauschpegel beeinflusst, errechnet sich die rauschbegrenzte spektrale Empfindlichkeit dann mit dem begrenzenden Rauschniveau  $N^*$  aus

$$\delta B_n = \frac{1}{\gamma} \frac{N^*}{\left. \frac{dP_y(\nu)}{d\nu} \right|_{\Delta\nu=0}} \frac{1}{\sqrt{\Delta f}}. \quad (2.31)$$

### 2.4.3. Teilchendichte

Die Dichte von Atomen eines Elements in Gasphase ist abhängig von der Temperatur  $T$ . Sie ergibt sich aus der Formel

$$n = \frac{1}{T} \cdot 10^{21,866+A-B/T}. \quad (2.32)$$

Die darin verwendeten empirisch bestimmten Dichteparameter  $A$  und  $B$ , welche abhängig vom betrachteten Element sind, können der Literatur entnommen werden (siehe Ref. [56]).<sup>12</sup> Die Verläufe der gesättigten Teilchendichten für die Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Ersichtlich wird, dass die gesättigte Teilchendichte von Cäsium, im Vergleich zu Kalium und Rubidium am höchsten ist, es somit beispielsweise bei thermischen Beschränkungen in Bezug auf die angedachte Applikation Vorteile aufweist. Die Verbesserung der Empfindlichkeit der Messung durch die Erhöhung von Teilchendichte bzw. Temperatur unterliegt jedoch gewissen Beschränkungen, da die Signalamplitude einer Messung und damit auch die Empfindlichkeit bei hohen Teilchendichten durch intrinsische Prozesse (siehe Relaxation) wieder abnimmt.

---

<sup>12</sup>Die verwendeten Werte sind im Anhang zusammengefasst.



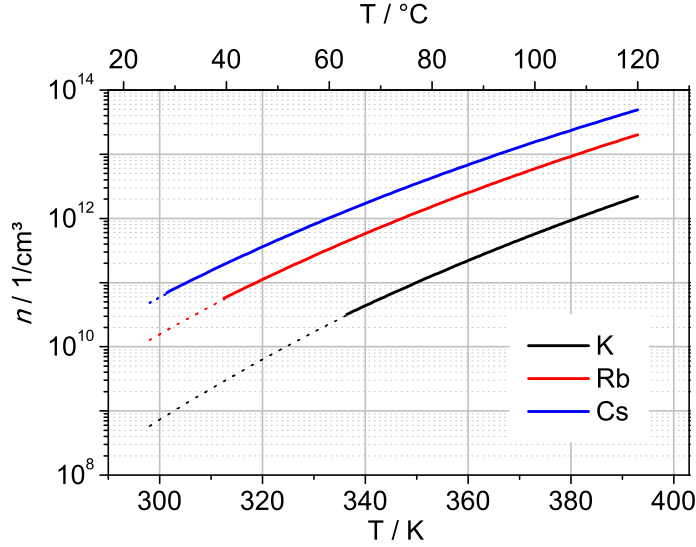


Abbildung 2.8.: Teilchendichten für Cäsium, Rubidium und Kalium als Funktion der Temperatur. Zu unterscheiden sind die gesättigten Teilchendichten, abhängig vom jeweiligen Schmelzpunkt, im festen (gepunktet) und flüssigen (durchgezogen) Zustand der Elemente.

#### 2.4.4. Relaxation

Die Präzessionsbewegung der Elektronenspins um das äußere Magnetfeld  $\vec{B}_0$  dauert nicht beliebig lange an, sondern unterliegt Dämpfungsmechanismen, welche die Magnetisierung der Alkaliatome in die Gleichgewichtslage mit  $\vec{M} \parallel \vec{B}_0$  (für die transversalen Komponenten) bzw. gegen die thermische Magnetisierung  $M_0$  (für die longitudinale Komponente) treibt. Ursache hierfür sind Wechselwirkungen der polarisierten Atome untereinander bzw. mit der Umgebung. Dieser Prozess wird allgemein als Relaxation bezeichnet. Unterschieden wird zwischen der Relaxation der Komponenten parallel (longitudinal) und senkrecht (transversal) zum Magnetfeld. Die Relaxationszeit  $T_1$  der longitudinalen Komponente ergibt sich aus

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{q}(R_{SD} + R_{PG} + R_{OP}) + R_{Wand}, \quad (2.33)$$

die Relaxationszeit  $T_2$  der transversalen Komponente aus

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{q_{SE}}R_{SE} + R_{Gr}. \quad (2.34)$$

Den Raten  $R$  sind unterschiedlichen Relaxationsmechanismen zuzordnen. Im Ver-

lauf dieses Abschnitts soll auf die relevanten Relaxationsmechanismen eingegangen werden. Zudem soll die Bedeutung der Faktoren  $q$  und  $q_{SE}$  näher erklärt werden.

Eine Ursache für die Relaxation der Magnetisierung des Alkalidampfs ist in Zusammenstößen von Alkaliatomen untereinander zu finden. Hierbei kann zwischen der **Spinzerstörung** (SD: *spin destruction*) und dem **Spinaustausch** (SE: *spin exchange*) unterschieden werden. Die jeweilige Relaxationsrate errechnet sich aus

$$R_{SE/SD} = n\bar{v}_{\text{rel}}\sigma_{SE/SD}, \quad (2.35)$$

mit der Teilchendichte  $n$  (siehe Abschnitt 2.4.3) und dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für den jeweiligen Relaxationsprozess. Die mittlere thermische Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  ist gegeben durch

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{Cs}}}}. \quad (2.36)$$

Neben der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ , ist die Teilchengeschwindigkeit nur von der Teilchenmasse (in unserem Fall der des Cäsiums)  $m_{\text{Cs}}$  abhängig. Betrachtet man die Relativgeschwindigkeit der zwei am Stoß beteiligten Teilchen zueinander, ergibt sich diese aus  $\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{v}$ .

Unterscheiden kann man beide Relaxationsarten anhand der Betrachtung des Gesamtdrehimpuls  $F$  des Systems der am Stoß beteiligten Atome A und B. Bei der Spinzerstörung bleibt der Gesamtspin  $F = F_A + F_B$  der beteiligten Atome nicht erhalten. Symbolisch kann solch eine Kollision gedeutet werden als

$$A(\uparrow) + B(\downarrow) \Rightarrow A(\uparrow) + B(\uparrow). \quad (2.37)$$

Im Gegensatz dazu, bleibt beim Spinaustausch der Gesamtdrehimpuls der Atome identisch. Symbolisch ergibt sich somit

$$A(\uparrow) + B(\downarrow) \Rightarrow A(\downarrow) + B(\uparrow). \quad (2.38)$$

Gelangt ein polarsiertes Alkaliatom zur Oberfläche der Zellwand, wird es für eine gewisse Zeit an dieser adsorbiert. Dabei wechselwirkt es mit Feldern, welche auf einzelne Ladungsträger im Wandmaterial zurückzuführen sind. Hierdurch kommt es zu einer Dephasierung und Depolarisation der Spinpräzession. Die Stärke dieser

**Relaxation durch Zusammenstöße mit der Zellwand** ist abhängig von der Verweildauer  $\tau_s$  des Atoms an der Zellwand, welche sich aus

$$\tau_s = \tau_0 e^{E_a/kT}, \quad (2.39)$$

errechnet. Die Konstante  $\tau_0$  ( $\approx 10^{-12}$  s) [23] entspricht der Haftdauer des Atoms auf der Oberfläche bei unendlich hoher Temperatur. Die Adsorptionsenergie  $E_a$  ist charakteristisch für jede Paarung aus Wandmaterial und adsorbiertem Atom. Für ein Cäsiumatom in einer Alkalidampfzelle aus Pyrex, deren Oberfläche beispielsweise mit Paraffin oder Octadecyltrichlorosilan (OTS) beschichtet ist, sind Adsorptionsenergien von 0,1 eV bis 0,2 eV bzw. 0,4 eV [57, 58] bekannt. Ein polarisiertes Alkaliatom kann somit bis zu 10000 mal mit einer Paraffinoberfläche [57] und bis zu 2100 mit einer OTS-Oberfläche [59] kollidieren, ohne zu depolarisieren. In diesem Fall kann die Relaxation durch Wandstöße vernachlässigt werden. Bei unbeschichteten Pyrexoberflächen mit einer Adsorptionsenergie von 0,53 eV [58] hingegen depolarisiert ein polarisiertes Cäsiumatom bei jeder Kollision mit der Oberfläche. Ohne die Verwendung von Wandbeschichtungen, welche hinsichtlich ihrer Abscheidung sowie Kompatibilität zum mikrosystemtechnischen Zellherstellungsprozess teilweise als kritisch angesehen werden müssen, kann diesem Relaxationsmechanismus durch die Zugabe eines inerten Puffergases (PG) zu dem optischen Medium entgegengewirkt werden. Dieses limitiert die Bewegung der polarisierten Alkaliatome zur Zellwand. Die Wandstoßrate ergibt sich dann als Ergebnis des Diffusionsprozesses der polarisierten Alkaliatome durch das Puffergas aus

$$R_{\text{Wand}} = \left[ \left( \frac{\pi}{l} \right)^2 + \left( \frac{2,405}{r} \right)^2 \right] D, \quad \text{mit} \quad D = D_0 \frac{p_0}{p} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (2.40)$$

Der erste Teil der Gleichung stellt einen geometrieabhängigen Faktor<sup>13</sup> dar. Der Diffusionskoeffizient  $D$  errechnet sich aus den Werten für Zelltemperatur  $T$  und Puffergasdruck  $p$ . Die Werte für  $T_0$  sowie  $p_0$  entsprechen 273 K bzw. 1013 mbar. Die Diffusionskonstanten  $D_0$  sind für einige Alkali-Puffergas Paarung im Anhang zusammengefasst. Durch die Zugabe eines Puffergases ergibt sich gleichzeitig je-

<sup>13</sup>Der hier dargestellte Faktor gilt für eine zylindrische Zelle mit dem Radius  $r$  und der Höhe bzw. Länge  $l$ . [60]

doch ein weiterer Relaxationsmechanismus aus Kollisionen der polarisierten Alkaliatome mit diesen Puffergasteilchen. Die Rate  $R_{\text{PG}}$  für die **Relaxation durch Zusammenstöße mit Puffergasteilchen** ergibt sich, analog zu Gleichung 2.35, aus

$$R_{\text{PG}} = n_{\text{PG}} \bar{v} \sigma_{\text{PG}}. \quad (2.41)$$

Die hierbei relevante Teilchendichte ist die der Puffergasatome, welche sich, unter Annahme eines idealen Gases sowie in Kenntnis von Gasdruck und Temperatur, aus der allgemeinen Gasgleichung ermitteln lässt. Die Relativgeschwindigkeit zwischen dem polarisierten Cäsiumatom und dem am Stoß beteiligten Puffergasteilchen lässt sich aus Gleichung 2.36, mit der reduzierten Masse  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{Cs}}} + \frac{1}{m_{\text{PG}}}$  berechnen. Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\text{PG}}$  für diesen Relaxationsprozess, abhängig von der relevanten Paarung aus Puffergas und Alkalimetall, sind wiederum im Anhang zusammengefasst.

Neben den bis hierhin angesprochenen Relaxationsmechanismen, welche durch Kollisionen der polarisierten Alkaliatome mit Teilchen der umgebenden Umwelt verursacht werden, unterliegt das magnetische Resonanzsignal weiteren Einflüssen, welche effektiv zu einer Verbreiterung desselben führen.<sup>14</sup> So hat beispielsweise das verwendete Wechselfeld  $B_1$  ebenfalls zum Teil erheblichen Einfluss auf die magnetische Resonanzlinie (siehe Gleichungen 2.26 und 2.27). Als Bedingung für große Resonanzsignale ist in Ref. [23] (mit Einschränkungen) die Bedingung  $\Omega = \gamma B_1 \approx \frac{1}{T_2}$  gegeben. Es wird also eine endliche Amplitude des Feldes  $B_1$  für das Rückpumpen bzw. Entvölkern der Dunkelzustände benötigt. Gleichzeitig ist die Halbwertsbreite des Resonanzsignals in Abhängigkeit von der Amplitude des  $B_1$ -Feldes gegeben durch

$$\Delta\omega_{\text{HWHM}} = \sqrt{\frac{1}{T_1^2} + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 \frac{T_1}{T_2}}. \quad (2.42)$$

Mit steigender Amplitude des  $B_1$ -Feldes ergibt sich somit eine Verbreiterung des Resonanzsignals. Dieser, erstmals durch Bitter und Brossel [61] experimentell bestätigte Effekt, wird als **rf-Verbreiterung** bezeichnet. Als Ergebnis davon ist die optimale Stärke des  $B_1$ -Feldes zum Erreichen hoher Messempfindlichkeiten ein Kompromiss aus Größe und Breite des magnetischen Resonanzsignals. **Magnet-**

---

<sup>14</sup>Die Breite des Resonanzsignals ist proportional zur Relaxationsrate.

**feldgradienten**  $\nabla B$  innerhalb des Messvolumens mit polarisierten Alkaliatomen können ebenfalls einen Effekt auf die magnetische Resonanzbreite haben. Zu erklären ist dies damit, dass die Atome ortsabhängig mit unterschiedlichen Magnetfeldern wechselwirken, die Larmorfrequenzen sich also unterscheiden. Unterschieden werden muss hier zusätzlich danach, ob ein Puffergas vorhanden ist oder nicht. Bei Vakuumzellen diffundieren die Atome sehr schnell durch die Zelle, es kommt so zu einer Mittelung von  $B_0$  durch die Atome (*motional narrowing*). Somit kann ein Effekt durch Magnetfeldgradienten hier vernachlässigt werden. Bei Zellen mit Puffergas ist dies nicht oder nur eingeschränkt möglich, da die Diffusion der polarisierten Alkaliatome durch das Zellvolumen stark vermindert ist. Im Extremfall mit einer Diffusion gegen 0 (also sehr hohen Puffergasdrücken) ist nach Gleichung 2.1  $R_{\text{Gr}} \propto \gamma \nabla B$ . In der Realität kann die Diffusion der Atome durch das Zellvolumen jedoch nicht gänzlich vernachlässigt werden. Somit ergibt sich zusätzlich eine Abhängigkeit vom Puffergasdruck  $p_{\text{PG}}$  [62–64]. Die im dritten Term der Blochgleichung 2.25 angegebene **optische Pumprate**  $\Gamma_P$  stellt ebenfalls einen Relaxationsmechanismus dar. Zu deuten ist dieser Beitrag so, dass ein bereits um  $\vec{B}_0$  präzedierendes Atom durch die Absorption zirkularer Pumpstrahlung wieder entlang  $\vec{k}$  ausgerichtet wird und somit die Information über das zu messende Magnetfeld verliert. Dieser Effekt ist direkt proportional zur Intensität des zum Pumpen verwendeten Lasers.

Der Faktor  $q_{\text{SE}}$  (***spin-exchange broadening factor***) trägt der Tatsache Rechnung, dass Spinaustauschkollisionen nicht vollständig zur transversalen Relaxationszeit  $T_2$  bzw. der Breite des magnetischen Resonanzsignals beitragen. Er hängt vom Verhältnis der Larmorfrequenz  $\omega_L$  (und somit des äußeren Magnetfeldes) zur Rate  $R_{\text{SE}}$  ab. Für den Fall  $\omega_L \gg R_{\text{SE}}$ <sup>15</sup> entspricht das Reziprok des Faktors  $\frac{1}{q_{\text{SE}}}$  für Cäsium  $\frac{7}{32}$  [65]. Für den Fall sehr kleiner äußerer Magnetfelder geht  $\frac{1}{q_{\text{SE}}} \rightarrow 0$ . Dies wird im sogenannten (*spin-exchange relaxation free*) SERF-Regime [16, 17, 65–67] für Messungen ausgenutzt, welche in geschirmter Umgebung (also bei kleinsten Umgebungsfeldern) keinen Einschränkung durch Spinaustauschkollisionen unterliegen und somit eine große Empfindlichkeit der Messung ermöglichen.

Durch den Faktor  $q$  (***nuclear slowing down factor***) werden Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin in die Betrachtung mit einbezogen. Durch

<sup>15</sup>Dies ist bei großen Feldern gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit gilt dies für alle durchgeführten Messungen.

diese Wechselwirkung kann der Kernspin polarisiert werden und sich somit das so genannte Spintemperatur-Gleichgewicht einstellen [68]. Die Voraussetzung dafür ist eine große Anzahl von Spinaustauschstößen zwischen den polarisierten Atomen.<sup>16</sup> Im Spintemperatur-Gleichgewicht kann bei der Depolarisation bzw. Relaxation eines Elektronenspins, beispielsweise durch Spinzerstörung aufgrund von Kollisionen der Cäsiumatome untereinander oder mit Puffergasteilchen, dieser direkt nach dem Stoß wieder durch den polarisierten Spin des Kerns repolarisiert werden. Dies führt dazu, dass die gemessene Relaxation geringer ist als die tatsächlich vorhandene. Die Relaxation der Polarisation des Elektronenspins erscheint also gedämpft.<sup>17</sup> Ist die Bedingung eines Spintemperatur-Gleichgewichts erfüllt, ist die Stärke dieses Effekts von der Stärke der Spinpolarisation  $P$  des Alkalidampfs sowie von der Art der betrachteten Atome abhängig. Als Funktion von der Polarisation  $P$  kann der Faktor für Cäsium ( $I = \frac{7}{2}$ ) dann aus

$$q(P) = \frac{22 + 70P^2 + 34P^4 + 2P^6}{1 + 7P^2 + 7P^4 + P^6}, \quad (2.43)$$

ermittelt werden [71].<sup>18</sup> Für die Grenzfälle mit  $P = 0$  bzw.  $P = 1$  liegt der Faktor somit bei  $q = 22$  bzw.  $q = 8$ .

## 2.5. Anodisches Bonden

Das anodische Bonden<sup>19</sup> ist ein mikrosystemtechnisches Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen von Halbleitern oder Metallen mit Gläsern [73]. Für die folgenden Erläuterungen soll die für anodisches Bonden gebräuchlichste Materialpaarung aus Silizium und Borosilikatglas (Pyrex, Borofloat 33, Tempax) genutzt werden. Die Zusammensetzung von beispielsweise Borofloat 33 der Firma Schott ist  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 81 : 13 : 4 : 2 \text{ mol } \%$ . Der Vorteil dieser

<sup>16</sup>Die notwendige Rate  $R_{\text{SE}}$  zum Einstellen eines Spintemperatur-Gleichgewicht ist unter anderem abhängig vom äußeren Magnetfeld [69, 70].

<sup>17</sup>Kollisionen mit der Zellwand führen dazu, dass auch der Kernspin depolarisiert. Der beschriebene Effekt hat somit keinerlei Einfluss auf die Rate der Relaxation durch Wandstöße (siehe Gleichung 2.33).

<sup>18</sup>Eine alternativ in Referenz [72] angegebene Formel liefert die gleichen Ergebnisse. Hier erfolgt die Berechnung von  $q$  über einen Zwischenschritt zur Berechnung des paramagnetischen Koeffizienten  $\epsilon$ .

<sup>19</sup>Auch als feldunterstütztes, elektrostatisches oder Mallorybonden bezeichnet.

Materialpaarung liegt in den aneinander gut angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{BF33}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Dadurch wird thermisch induzierter Stress in den gebondeten Proben reduziert bzw. vollständig vermieden.

Abbildung 2.9 veranschaulicht schematisch das für das anodische Bonden benötigte Setup. Zum Bonden werden Substrate beider Materialien in engen Kontakt zueinander gebracht.<sup>20</sup>

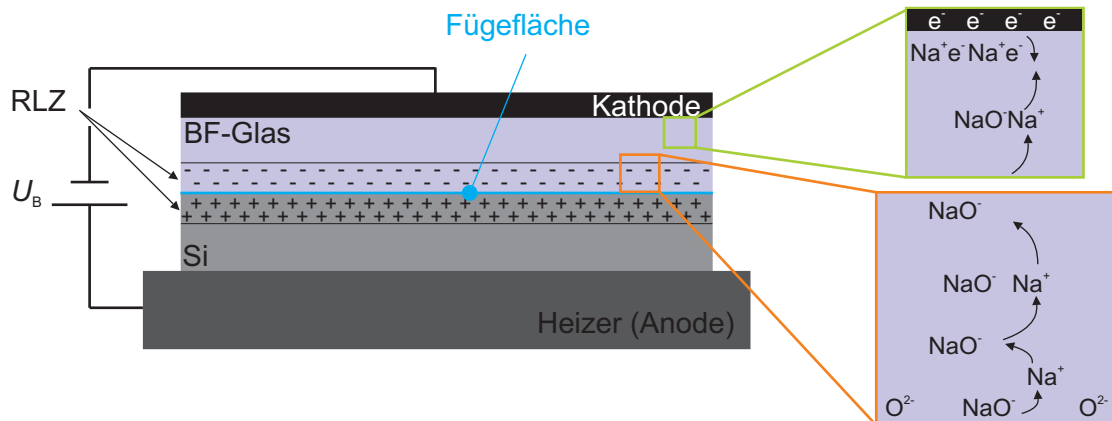
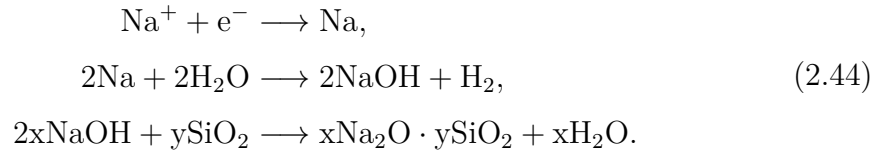


Abbildung 2.9.: Darstellung des schematischen Aufbau zum anodischen Bonden von Borosilikatglas und Silizium sowie die schematische Darstellung der Migration von Kationen innerhalb des Glases in Richtung Elektrode.

In Position, werden die Proben durch einen Heizer auf Temperaturen von typischerweise 300 bis 500 °C erhitzt. Um Verformungen oder Fließerscheinungen des Glases zu vermeiden, ist diese Temperatur durch die Glastemperatur  $T_G$  des verwendeten Borosilikatglases von 525 °C [74] beschränkt. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einem Anstieg der Beweglichkeit von Ionen innerhalb des Glases. In diesem Zustand verhält sich das Glas wie ein Elektrolyt. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wird eine (negative) Spannung von 100 bis 1500 V an der Kathode angelegt. Diese befindet sich in Kontakt zum Glassubstrat. Das Siliziumsubstrat befindet sich auf Masse (Anode). Im Glas enthaltene Kationen, im betrachteten Fall von Borofloat 33 hauptsächlich Natrium, wandern in Richtung Kathode, an welcher sie, durch einen in das Glas fließenden Bondstrom  $I_B$ , reduziert werden.

<sup>20</sup>Gegebenenfalls wird diese Annäherung durch das Anwenden eines durch die Elektroden ausgeübten inertialen Anpressdrucks noch verstärkt.



In Verbindung mit Wasser und Siliziumoxid aus dem Glas entsteht im Bereich der kathodenseitigen Glasoberfläche ein Natriumsilikat [28]. Der charakteristische Verlauf von  $I_B$  über die Prozesszeit ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

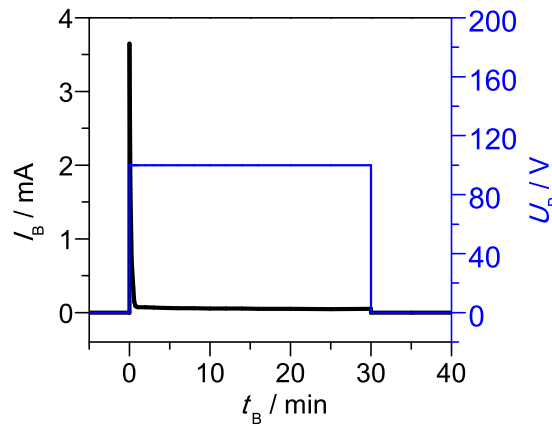
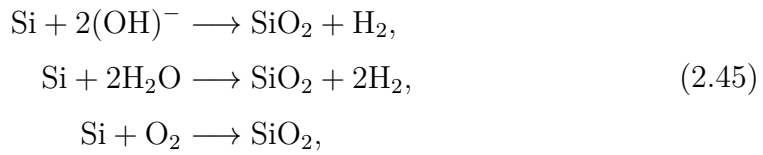


Abbildung 2.10.: Zeitverlauf von Bondstrom  $I_B$  sowie Bondspannung  $U_B$  beim anodischen Bonden.

Die Migration der Ionen in Richtung Kathode wird als „Hüpfen“ von einer freien Sauerstoffvalenz zur nächsten beschrieben. Durch diese Migration entsteht im Bereich der Fügefläche eine an Natrium verarmte Zone im Glas. In diesem Bereich bleiben negativ geladene Sauerstoffvalenzen (Anionen) zurück und bilden eine Raumladungszone (RLZ) aus. Die Gesamtladung dieser Zone kann aus dem Integral des Stroms im  $I_B(t)$ -Diagramm bestimmt werden. Für starke Verbindungen sollte diese möglichst groß sein. Aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit können sich die Anionen nur sehr begrenzt innerhalb der Glasmatrix bewegen. Durch die im Silizium befindlichen, frei beweglichen Ladungsträger kommt es im Bereich der Oberfläche des Siliziumsubstrats aufgrund des elektrischen Feldes zur Bildung einer, zur RLZ im Glas gespiegelten, positiv geladenen Raumladungszone. Die unterschiedlich geladenen Raumladungszonen im Bereich der Glas-Silizium-Grenzfläche sorgen zur Ausbildung großer elektrostatischer Anziehungskräfte und somit zur starken Annäherung der Substrate. Zu Beginn dieser



Annäherung kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen an beiden Oberflächen anlagerenden OH-Gruppen bzw. wiederum daran angelagertem Wasser. Bei hierdurch fortschreitender Annäherung der Substrate kommt es, unter Freisetzung des angelagerten Wassers, im Bereich der Grenzfläche zwischen Glas und Silizium zur Ausbildung kovalenter Si-O-Si Verbindungen. Als Gründe hierfür gelten einerseits die Reaktion von Silizium mit Sauerstoff, welcher in Form OH-Gruppen den Substratoberflächen angelagert ist. Außerdem die anodische Oxidation des Siliziums. Vereinfacht können diese an der Oberfläche parallel verlaufenden Prozesse somit als



ausgedrückt werden. Es kommt somit zum Wachstum einer Oxidschicht zwischen den Substraten sowie der Freisetzung von Wasser und Wasserstoff [28, 75].

Das Ergebnis der Bondung bzw. die Stärke der entstehenden Verbindung ist abhängig von den zwischen den Substraten auftretenden elektrostatischen Anziehungskräften. Der so genannte elektrostatische Druck  $p_{\text{es}}$  im Bereich der Fügefläche ergibt sich aus

$$p_{\text{es}} = \frac{\rho_{\text{P}}^2 d_{\text{P}}^2}{2\varepsilon_0} \quad \text{mit} \quad d_{\text{P}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{G}} U_{\text{P}}}{\rho_{\text{P}}}},\tag{2.46}$$

mit der Ladungsdichte pro Volumeneinheit der Raumladungszone  $\rho_{\text{P}}$  und der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$ . Die Ausdehnung bzw. Dicke der Raumladungszone  $d_{\text{P}}$  ergibt sich aus dem Potentialunterschied zwischen beiden Raumladungszonen  $U_{\text{P}}$  und der relativen Permittivität des Glases  $\varepsilon_{\text{G}}$ . Neben Materialeigenschaften des verwendeten Glases kann man daraus als Einflussgrößen auf die Bondqualität Parameter wie die Prozessdauer  $t_{\text{B}}$ , die Bondspannung  $U_{\text{B}}$  sowie Prozesstemperatur  $T$  ausmachen. Umfangreiche Studien zu diesen Einflussgrößen auf die erreichbare Bondqualität wurden in der Vergangenheit bereits publiziert [76–80].

### 3. Herstellung von Alkalidampfzellen

Die Alkalidampfzelle bildet das zentrale Element eines optischen Magnetometers. Einige Anforderungen daran sind von Knappe in Referenz [81] formuliert:

- Aufnahme des hochreaktiven optischen Mediums (bzw. der Alkaliatome),
- optische Transparenz, um die Manipulation (optisches Pumpen) des Mediums von außen zu ermöglichen,
- Einsatzfähigkeit bei erhöhter Temperatur,
- keine magnetische Signatur im Zellkörper,
- Hermetizität,
- Abmessungen der Zelle im Millimeterbereich,
- Möglichkeit zur mikrosystemtechnischen Integrierbarkeit.

Diesen Anforderungen folgend hat sich ein 2002 von Kitching et al. [22] vorgestellter Ansatz für die Herstellung solcher Zellen in zahlreichen fortführenden Arbeiten [18, 82–100] zu diesem Thema durchgesetzt. Der Ansatz nutzt Standardtechnologien der Mikrosystemtechnik um Mikrozellen in einem Glas-Silizium-Glas Verbund zu realisieren. Im folgenden Abschnitt soll dieses Fabrikationsverfahren näher beschrieben sowie auf das optimierte Zelldesign eingegangen werden.

Der allgemeine Fertigungsprozess der Alkalidampfzellen ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Ausgangspunkt für die Herstellung der Zellen bildet ein beidseitig poliertes Siliziumsubstrat (1) mit angepassten Eigenschaften (Orientierung, Dicke). In dieses werden in einem ersten Schritt Kavitäten strukturiert (2), welche später die eigentlichen Dampfzellen bilden.

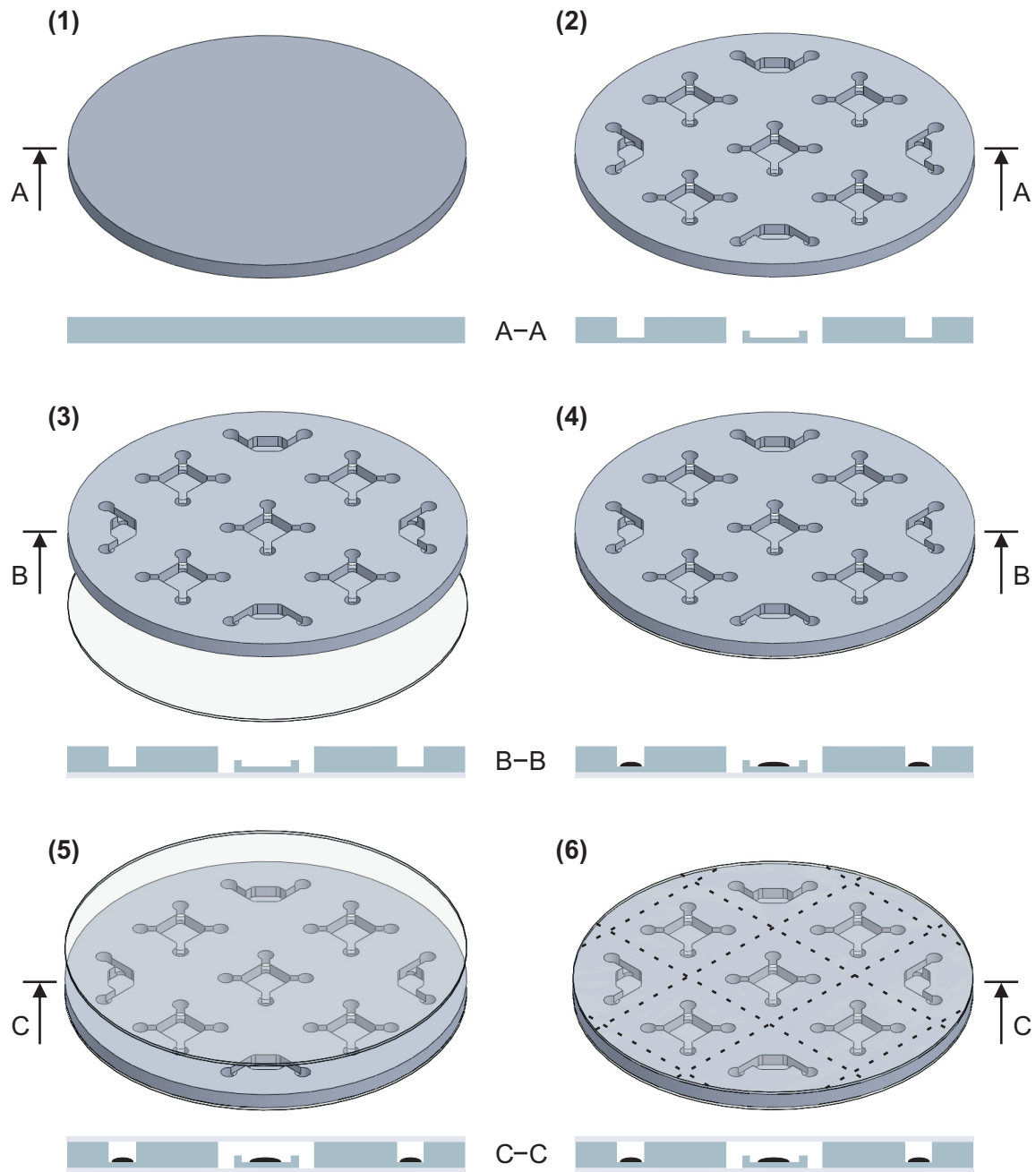


Abbildung 3.1.: Flowchart zum Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen in dreidimensionaler Darstellung sowie im Schnitt.

Der Verschluss dieser Kavitäten erfolgt durch zwei Substrate aus Borosilikatglas, welche ober- und unterseitig durch anodisches Bonden (Bondspannung ca. 1 kV,

Temperatur ca. 280 °C<sup>1</sup>) mit dem Silizium verbunden werden, siehe Schritte (3) + (5). Dies gewährleistet den hermetischen Verschluss der Kavitäten. Vor dem Verschluss durch das oberseitige Glassubstrat erfolgt die Befüllung mit Alkalimetall und Puffergas (4). Im Anschluss an den Verschluss mit dem zweiten Glassubstrat erfolgt das Vereinzeln mittels Wafersäge (6).<sup>2</sup>

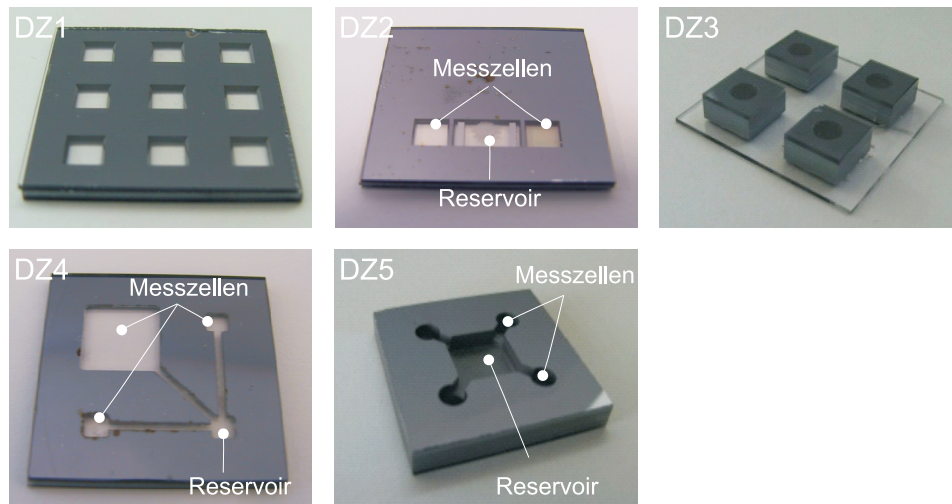


Abbildung 3.2.: Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Varianten von Alkalidampfzellen. Die Abmessungen der dargestellten Chips sind 30 x 30 mm<sup>2</sup>.

Die in Abbildung 3.2 dargestellten, unterschiedlichen Ausführungen von Alkalidampfzellen bzw. -Arrays sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden um verschiedenste Anforderungen zu adressieren. Abhängig von der Geometrie der Zellen sowie der Dicke des verwendeten Siliziumsubstrats war es notwendig, den Prozessschritt der Strukturierung des Siliziums (2) technologisch anzupassen. Die Ausführungen DZ1, DZ2 und DZ4 sind in Standardsubstrate von 500 µm Dicke sowie  $\langle 100 \rangle$  Orientierung strukturiert. Während DZ1 und DZ2 aufgrund ihrer einfach gehaltenen Geometrie mittels nasschemischen Ätzens in Kaliumhydroxid(KOH)-Lösung mit einseitig (DZ1) bzw. beidseitig (DZ2) geöff-

---

<sup>1</sup>Für anodisches Bonden sind normalerweise Temperaturen größer 300 °C üblich. Im gegebenen Fall unterliegt man hier jedoch Einschränkungen, welche dem verwendeten Verfahren zum Befüllen der Kavitäten mit Alkalimetall und Puffergas (siehe Abschnitt 4) bedingt ist.

<sup>2</sup>Im Forschungs- und Entwicklungsbetrieb ist die serielle Fertigung einzelner Zellarrays anstatt parallel vieler Arrays teilweise attraktiver, da somit bei jedem Array einzelne Parameter variiert werden können. Hierzu kann der Sägeschnitt in der Prozessfolge beliebig weit nach vorn verschoben werden.

neter Siliziumnitrid(SiN)-Maskierung strukturiert werden konnten, musste DZ4 trocken in einem (*reactive ion etching*) RIE-Reaktor mit (*inductive coupled plasma*) ICP-Quelle (Sentech SI 500 C [101]) geätzt werden. Beste Ergebnisse wurden hier mit einem Ätzgasgemisch aus  $\text{SF}_6:\text{CHF}_3:\text{O}_2$  (60:30:8) und gekühltem Substrat ( $T = -80^\circ\text{C}$ ) erreicht. Ausgangspunkt für die dargestellten Proben DZ3 und DZ5 bildeten Siliziumsubstrate von 4 mm Dicke. Diese konnten unter vertretbaren Prozesszeiten mit Standardverfahren nicht mikrosystemtechnisch strukturiert werden. Die Bearbeitung erfolgt hier mittels ultraschallunterstütztem 5-Achs-CNC-Fräsen (DMU 50 [102]).

Das Layout DZ5 stellt den letzten Stand der Entwicklung dar. Es bildet eine  $2 \times 2$  Zellarray, bei welchem die Messzellen um eine zentrale Reservoirstruktur angeordnet und mit dieser über Kanäle direkt verbunden sind. Durch diesen Aufbau weisen die Zellen, aufgrund des einheitlichen Puffergasdrucks im gesamten Setup, identische Messcharakteristika (bspw. den Wandlungsfaktor<sup>3</sup> und die optische Resonanzfrequenz bzw. -Wellenlänge) auf, wodurch sich das Array besonders für den Einsatz als Gradiometer oder für die Applikation von Techniken zur Rauschmin- derung [55] eignet. Die erreichbare Messempfindlichkeit der Zellen wurde durch Anpassungen von Volumen und Geometrie optimiert. Um Deposite im Strahlen- gang der Zellen durch Kondensation von Alkalidampf zu vermeiden, wurde die Geomtrie des Setups, thermischen Simulationen folgend, zusätzlich so angepasst, dass sich der kälteste Punkt von DZ5 immer im Bereich der zentralen Reservoir- struktur befindet. Hierdurch kondensiert der Alkalidampf vornehmlich hier und nicht im Bereich der Messzellen bzw. im Strahlengang [85].

---

<sup>3</sup>Diese Größe ist gleichzusetzen mit der Signalresponse des Sensors auf Änderungen des zu messenden Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . Siehe  $\frac{dP_y(\nu)}{d\nu}$  in den Gleichungen 2.30 und 2.31.

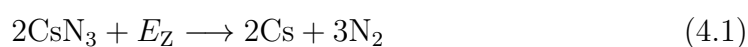
## 4. Befüllung der Zellen mit Cäsium und Puffergas

Zentrales Element eines OPM bildet ein mit dem Dampf eines Alkalimetalls gefülltes, hermetisch verschlossenes Volumen, die so genannte Alkalidampfzelle. Der im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansatz für die Verwendung kleiner Messvolumina erfordert zusätzlich das Einbringen eines inerten Puffergases in dieses Volumen, um die Relaxation durch Wandstöße zu verringern (siehe Abschnitt 2.4.4). Zusätzlich soll hierdurch der störende Einfluss der Vielfachstreuung von Photonen (*Radiation Trapping*) unterdrückt werden (siehe Abschnitt 2.3). Problematisch bei der Herstellung solcher Zellen ist besonders der Umgang mit Alkalimetallen, insbesondere dem häufig genutzten Cäsium. Dieses ist hochreaktiv und geht bei Kontakt mit Luftsauerstoff oder Wasser sofort eine Verbindung zu Cäsiumoxid ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) bzw. Cäsiumhydroxid ( $\text{CsOH}$ ) ein. Um diese Problematik zu adressieren, wurden bereits verschiedene Ansätze vorgestellt. Diese reichen von der Verwendung reinen Cäsiums in Schutzgasatmosphäre [87] oder in Wachskapseln [103] hin zum Einsatz inerter Reaktionsedukte, welche durch Energiezufuhr zu metallischem Cäsium und weiteren Reaktionsprodukten zerfallen [82, 83, 88]. Eine interessante Möglichkeit hierzu wurde durch Liew et al. [89] vorgestellt. Das in diesem Ansatz genutzte Cäsiumazid ( $\text{CsN}_3$ ) wurde durch thermisches Verdampfen in Zellpreformen gebracht, welche danach hermetisch verschlossen wurden. Mittels Photolyse durch Bestrahlung mit einer (ultraviolett) UV-Lampe wurde anschließend metallisches Cs und Stickstoff erzeugt. Nachteile dieser Methode war die Neigung des Azids zur Explosivität beim Verdampfen [104] sowie allgemein die großen Prozesszeiten. Nichtsdestotrotz erscheint die Verwendung von Cäsiumazid als vorteilhaft, da es, verglichen zu reinem Cäsium, eine relativ einfache Handhabung ermöglicht und außerdem das Einbringen von Cäsium und einem zusätzlichen Puffergas ( $\text{N}_2$ ) parallel in einem Arbeitsschritt erlaubt.

Im folgenden Abschnitt soll das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren zum Befüllen von Alkalidampfzellen mit einem Alkalimetall (Cs) sowie Puffergas ( $\text{N}_2$ , He, Kr) vorgestellt werden. Zur Bewertung des Verfahrens dienen spektroskopische Messungen zur Ermittlung des Puffergasdruckes.

## 4.1. Methode zur Befüllung der Zellen mit $\text{CsN}_3$

Für die Befüllung der Zellen mit dem Azid wurden in ersten Versuchen kleiner Körner des Azid mittels eines Mikromanipulators (Milasys GmbH) in den einzelnen Zellen deponiert (siehe Abbildung 4.3 a)). Wichtigster Nachteil dieser Methode liegt darin, dass durch die unregelmäßige Größe und Form der Körner keine Kontrolle über die in die Zellen eingebrachte Azidmenge möglich war. Außerdem beansprucht der Befüllungsprozess in dieser Form viel Zeit und es besteht zusätzlich die Gefahr, dass Azidkörner bzw. Partikel die zu bondende Oberfläche verschmutzen. Als Alternative zu dieser „festen“ Befüllung wurde die „flüssige“ Befüllung entwickelt und weiter untersucht [105]. Sie gründet auf der Löslichkeit des Azid in diversen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser und Alkohol [106]. Die Konzentration der verwendeten Lösung wird durch genaues Einwiegen des Azids und bspw. deionisiertem (DI) Wasser sehr genau eingestellt. Mittels einer Mikroliterpipette können die Zellen so mit einer Toleranz kleiner 1 % bezogen auf die eingebrachte Menge an Azid befüllt werden. Um das in die Zellen eingebrachte Wasser zu entfernen, werden die noch unverschlossenen Preformen vor Verschluss im Hochvakuum bei  $200^\circ\text{C}$  für einige Stunden geheizt. Um nach dem Verschluss der Zellen die Freisetzung metallischen Cäsiums zu erreichen, muss das einbrachte Azid, der Formel



folgend, in seine chemischen Bestandteile zersetzt werden. Die Energie  $E_Z$  kennzeichnet eine ins System einzubringende Energie, um die Zersetzung zu gewährleisten. Für den Eintrag dieser Energie bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen thermisch für die Pyrolyse des Azids [107, 108], außerdem mittels Strahlung für die bereits erwähnte Photolyse. Die thermische Zersetzung erscheint aufgrund der relativ geringen technologischen Anforderungen attraktiv. Die Proben müssen hierzu auf Temperaturen erhitzt werden, welche mindestens im Bereich

der Schmelztemperatur des Cäsiumazids liegen [109], welche bei 300 bis 326 °C [106–108] liegt. Versuche zur thermischen Zersetzung des Azid bei Temperaturen 330 bis 400 °C und Zersetzungzeiten von bis zu acht Stunden führten jedoch zu keiner spektroskopisch nachweisbaren Freisetzung von Cäsium in der Zelle. Die Photolyse des Azid wurde durch die Bestrahlung der gefertigten Zellen mittels eines Kryptonfluorid (KrF)-Excimerlaser (Lambda Physik COMpex 200) mit 254 nm Wellenlänge realisiert. Verglichen mit dem Einsatz einer UV-Lampe mit einer Strahlungsintensität von 0,023 mW/mm<sup>2</sup> [89] konnte die Bestrahlungsdauer durch die Einsatz des Excimerlasers mit 1,9 mJ/mm<sup>2</sup> von bis zu 100 Stunden auf wenige Minuten gesenkt werden.

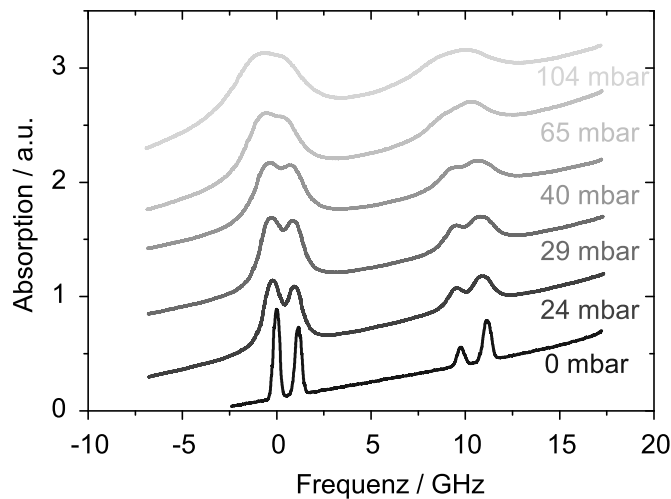


Abbildung 4.1.: Spektren der Cs D1 Linie gemessen für Zellen mit unterschiedlich hohem Stickstoffdruck  $p_{\text{N}_2}$ . Der Übergang 4-3' ist der Übersichtlichkeit wegen auf die Frequenz 0 gelegt, die Spektren sind auf der Ordinate zueinander verschoben.

Das Verhältnis zwischen so freigesetztem Stickstoff und Cäsium ist der Theorie nach 2:3 (siehe Gleichung 4.1). Für den späteren Betrieb der Zellen in einem Magnetometersetup werden Teilchendichten im Bereich von kleiner  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  für das Cäsium und größer  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $> 10 \text{ mbar}$ ) für Stickstoff benötigt. Somit besteht bei den hergestellten Zellen theoretisch immer ein Überangebot von Cäsiuma-



tomen.<sup>1</sup> Die Charakterisierung des Zersetzungsprozesses soll somit ausschließlich über die Bestimmung der Teilchendichte bzw. des Partialdruckes des Stickstoffs erfolgen. Dieser kann aus der in Abschnitt 2.2 beschriebenen druckabhängigen Veränderungen der Cs-D1 Linie mittels Absorptionsspektroskopie ermittelt werden (siehe Abbildung 4.1).

#### 4.1.1. Charakterisierung der Zellbefüllung mittels Absorptionsspektroskopie

Der Messaufbau für die hier vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen ist in Abbildung 4.2 a) dargestellt. Die hergestellte Probe wird in einem elektrischer Ofen platziert, welcher auf bis zu  $310^\circ\text{C}$  geheizt werden kann. Mittels optischen Fasersensor wird die Temperatur im Bereich der hergestellten Proben gemessen. Ein (*distributed feedback laser*) DFB-Laser sendet linear polarisierte Strahlung aus, welche zur Cäsium D1-Linie resonant ist. Die Bandbreite des Lasers  $\Delta\nu$  ist kleiner 5 Hz. Zur eigentlichen Messung wird die Laserfrequenz durch die Variation des Laserstroms im Bereich von einigen GHz durchfahren.

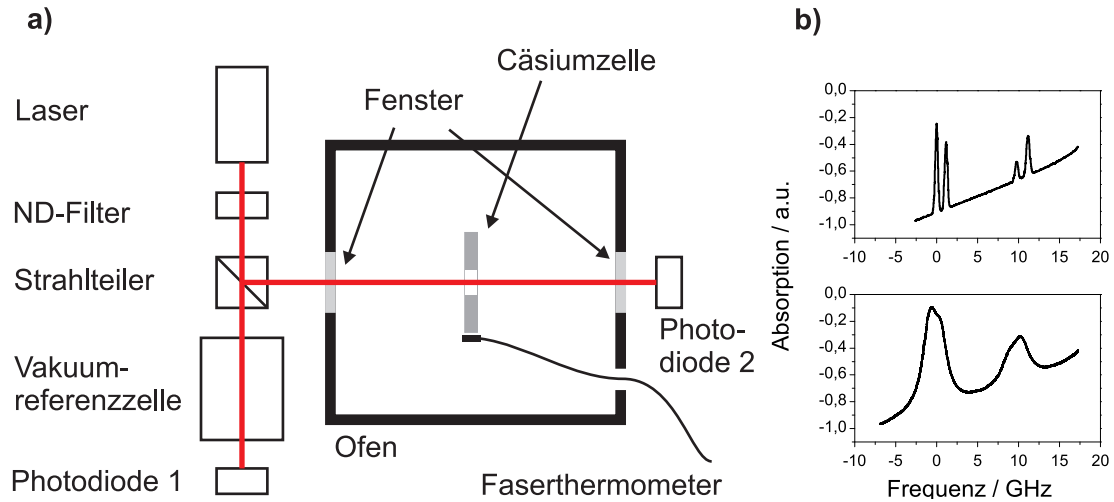


Abbildung 4.2.: a) Schematischer Aufbau zur Messung des Absorptionsspektrums und b) Beispiele der gemessenen Spektren von der Vakuumreferenz (oben) und einer Zelle mit einem Stickstoffpartialdruck von  $p_{\text{N}_2} = 67 \text{ mbar}$  (unten).

<sup>1</sup>Die Teilchendichte des Cäsiums ist temperaturabhängig (siehe Abschnitt 2.4.3) Das überschüssige Cäsium befindet sich kondensiert auf den Zellinnenwänden.

Über einen Strahlteiler gelangt ein Teil der Strahlung durch eine Referenzzelle zu einer Photodiode, welche die transmittierte Leistung detektiert. In der Referenzzelle befindet sich ausschließlich Cäsium, kein zusätzliches Puffergas. Hierdurch ist das in diesem Kanal gemessene Absorptionsspektrum ausschließlich Doppler-verbreitet. Weitere Verbreiterungen und/oder Verschiebungen der Peaks im Spektrums sind nicht vorhanden. Der zweite Kanal hinter dem Strahlteiler wird über Fenster im Ofen durch die hergestellte Probe geleitet. Hinter dem Ofen befindet sich eine zweite Photodiode, welche die hier transmittierte Leistung aufnimmt. Beispielhaft sind in Abbildung 4.2 b) Absorptionsspektren der Referenzzelle sowie einer Probe dargestellt. Gut erkennbar die unterschiedlich stark verbreiterten Spektren sowie die Verschiebung der Resonanzfrequenz aufgrund des Vorhandenseins bzw. Fehlens von Stickstoff.

### 4.1.2. Resultate

Eine subjektive Bewertung darüber, ob die Zersetzung des Azids erfolgreich verlaufen ist, kann bereits anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgen. Während sich das eingebrachte Azid nach dem Zellverschluss als weißer, kristalliner Niederschlag darstellt, findet im Zuge der Zersetzung ein Farbumschlag ins Bräunlichgelbe statt. Des Weiteren kommt zur Bildung kleiner Tropfen metallischen Cäsiums auf den Zellinnenwänden (Abbildung 4.3 b) und c)).

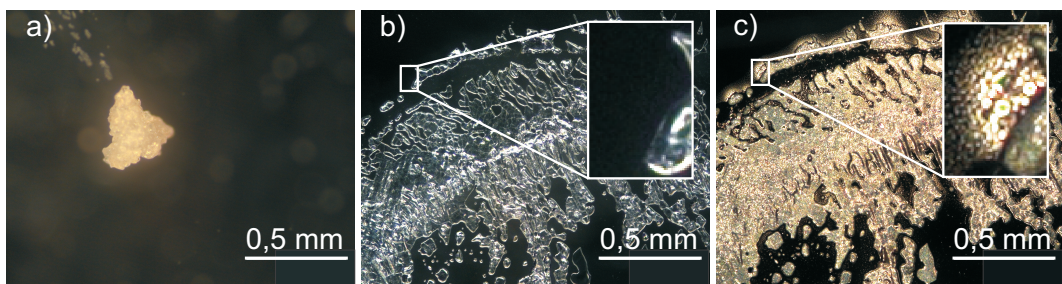


Abbildung 4.3.: Mikroskopaufnahmen des Azids nach a) fester und b) flüssiger Befüllung sowie c) anschließender Photolyse.

Erste quantitative Untersuchungen bezogen sich auf die für eine Zersetzung des eingebrachten Azids benötigte Energie  $E_Z = E_{\text{Photo}}$ . Der für die Zersetzung benötigte Energieeintrag wurde aus Messungen ermittelt, bei welchen die Bestrah-

lungsdosis  $E_{\text{Photo}}$  der Zellen schrittweise erhöht wurde. Nach jedem Bestrahlungsschritt durch den Excimerlaser wurde die Zellen spektroskopisch auf ihr Absorptionsverhalten hin untersucht sowie der Stickstoffdruck bestimmt.

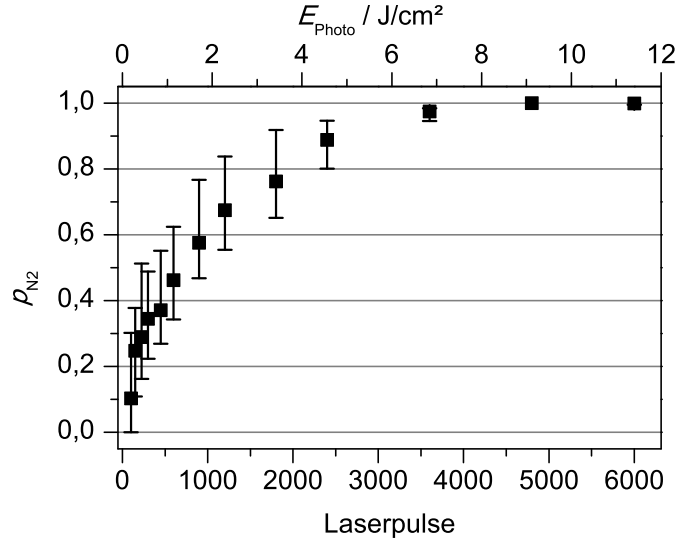


Abbildung 4.4.: Der auf 1 normierte und gemittelte Stickstoffpartialdruck von 6 unterschiedlich befüllten Zellen in Abhängigkeit von der eingebrachten Bestrahlungsdosis. Die Fehlerbalken entsprechen dem größten bzw. kleinsten ermittelten Wert.

Es stellte sich in den untersuchten Zellen ein Druck  $p_{\text{end}}$  ein, bei welchem eine weitere Bestrahlung der Zellen mit UV zu keiner weiteren Erhöhung des Stickstoffdrucks innerhalb der Zellen führte. Abbildung 4.4 stellt die zusammengefassten Ergebnisse dieser Untersuchungen dar. Vermessen wurden sechs geometrisch identische Zellen (DZ1), welche mit unterschiedlichen Mengen Azid befüllt wurden. Der sich einstellende Stickstoffpartialdruck  $p_{\text{end}}$  lag in einem Bereich von 60 - 400 mbar. Zur besseren Darstellung wurde dieser jeweils auf 1 normiert. Für jede Dosis ist der für alle sechs Proben bestimmte Mittelwert sowie der jeweils größte bzw. kleinste ermittelte Stickstoffdruck (Fehlerbalken) zu erkennen. Ein Absorptionssignal und somit Cäsium kann bei allen Zellen nach 100 - 150 Pulsen bzw.  $0,19 \text{ J cm}^{-2}$  -  $0,29 \text{ J cm}^{-2}$  nachgewiesen werden. Bei der weiteren Erhöhung von Pulszahl bzw. Dosis erhöht sich der Partialdruck  $p_{\text{N}_2}$ . Nach 3600 - 4800 Pulsen bzw.  $6,84 \text{ J cm}^{-2}$  -  $9,12 \text{ J cm}^{-2}$  ist für alle Proben der Druck  $p_{\text{end}}$  erreicht.

Weiteres Interesse lag in der Frage nach dem Zersetzungsgrad des eingefüllten

Azids. Der sich in der Zelle einstellende Partialdruck des Stickstoffes bei kompletter Zersetzung des eingebrachten Azids  $p_{\max}$  kann, unter Annahme eines idealen Gases, aus der idealen Gasgleichung  $p_{\max}V = nRT$ , berechnet werden. Darin sind die Temperatur  $T$  während der Messung, die universelle Gaskonstante  $R$  sowie das Zellvolumen  $V$  bekannte Größen. Die Stoffmenge ergibt sich aus  $n = m_{\text{N}_2}/M_{\text{N}_2}$ , mit der molaren Masse  $M_{\text{N}_2}$  des Stickstoffs. Die Masse des in die Zelle eingebrachten Stickstoffs  $m_{\text{N}_2}$  ist aus der in die Zelle eingebrachten Menge von Cäsiumazid  $m_{\text{CsN}_3}$  zu berechnen.

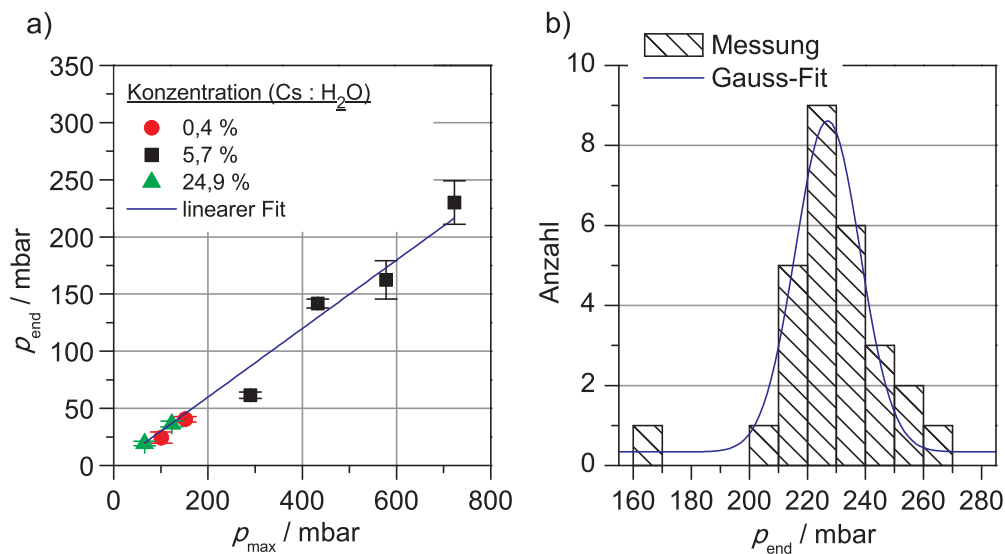


Abbildung 4.5.: a) Abhängigkeit des Stickstoffpartialdrucks  $p_{\text{end}}$  von dem bei vollständiger Zersetzung des eingefüllten Azids  $m_{\text{CsN}_3}$  berechneten erreichbaren Druck  $p_{\max}$ . Die Befüllung der Zellen erfolgte mit unterschiedlich hoch konzentrierten Lösungen. b) Eine Statistik des Drucks  $p_{\text{End}}$  von 28 identisch prozessierten bzw. befüllten Zellen.

Eine vollständige Zersetzung wäre unter der Bedingung  $p_{\text{end}} = p_{\max}$  gegeben. Einschränkung ist jedoch zu beachten, dass die in Gleichung 4.1 dargestellte chemische Reaktion idealisiert ist. Bekannt sind Reaktionsausbeuten kleiner 90 % [108] für die Pyrolyse von Cäsiumazid in Cäsium und Stickstoff. Als weiteres Produkt der Reaktion wurde das Nitrid des Cäsiums ( $\text{Cs}_3\text{N}$ ) ausgemacht. Außerdem wurde berichtet, dass Teile des Azids gänzlich unzersetzt verbleiben. Betrachtet man die in Abbildung 4.5 a) dargestellte Abhängigkeit des ermittelten Drucks  $p_{\text{end}}$  vom berechneten Druck  $p_{\max}$ , fällt eine in guter Näherung lineare Abhängigkeit zwischen

beiden Größen auf. Der Anstieg der gefitteten Gerade beträgt ca. 0,3. Dies bedeutet, dass entweder nur ein Drittel des Azids umgesetzt wird und Reste in der Zelle verbleiben oder dass ein größerer Anteil des Azids in feste, nitridische Verbindungen umgesetzt werden. Auf die weitergehende Untersuchung dieser Beobachtung, beispielsweise durch das Öffnen der Zellen und Analyse der darin befindlichen Stoffe bzw. Reaktionsprodukte, wurde aufgrund deren möglicher Reaktivität und Toxizität verzichtet. Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre auch die fortschreitende Abschattung des Azids im Laufe der Pyrolyse durch das bereits freigesetzte Cäsium. Ein Einfluss der Konzentration der in die Zellen eingebrachten Wasser-Azid-Lösung auf die beobachtete Abhängigkeit konnte nicht ermittelt werden. Die Verwendung von Lösungen mit Konzentration von 0,4 %, 5,7 % und 24,9 %<sup>2</sup> ergaben vergleichbare Ergebnisse bezogen auf die Ausbeute der Zersetzung (siehe Abbildung 4.5 a)).

Die Reproduzierbarkeit des Befüllungsprozesses bezogen auf den Partialdruck des Stickstoffs stellt für Magnetometer eine wichtige Forderung dar, da dieser insbesondere die Empfindlichkeit und Charakteristik der Messung entscheidend beeinflusst. Zieht man aus Abbildung 4.5 a) den Wert mit der größten Toleranz heran, kann man in guter Näherung eine gaußförmige Verteilung der Einzelwerte um einen Mittelwert von 230 mbar erkennen (siehe Abbildung 4.5 b)). Die Standardabweichung beträgt ca. 19 mbar, was in etwa 8,3 % vom Mittelwert entspricht.

## 4.2. Zellbefüllung mit Puffergas durch *Backfilling*

Eine Möglichkeit, zusätzliches Puffergas in die Zelle zu füllen bietet das *Backfilling* [88]. Dies bezeichnet die Befüllung der Zellen durch ein Hintergrundgas während des Zellverschlusses durch anodisches Bonden. Hierzu wird der Vakuumrezipient des Bonders nach dem Abpumpen ins Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar) mit dem gewünschten Fremdgas geflutet. Die Zellpreform und das zum hermetischen Verschluss benötigte Glassubstrat sind währenddessen mittels Separationsstreifen voneinander getrennt. Zwischen beiden besteht somit eine Lücke von ca. 80  $\mu\text{m}$ , durch welche Gas abgepumpt werden und wieder einströmen kann. Nachdem der Rezipient geflutet wurde werden die Separationsstreifen pneuma-

<sup>2</sup>Die angegebene Konzentrationswerte entsprechen dem Masseanteil des Azids an der Lösung in Prozent.

tisch entfernt, wodurch die zu bondenden Proben in direkten Kontakt zueinander kommen. Nachdem dieses Ensemble auf eine Prozesstemperatur von ca. 280 °C geheizt wurden ist, kann es gebondet werden. Da dieses Verfahren die hergestellten Zellen nur mit Puffergas versorgt, ist der Gebrauch von Cäsiumazid für die Befüllung mit dem Alkalimetall weiterhin erforderlich.

### 4.2.1. Resultate

Die Bewertung dieses Verfahrens erfolgte durch die Charakterisierung des sich in den Zellen einstellenden Innendruck  $p_{PG}$  mittels Absorptionsspektroskopie aus der Untersuchung der Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionslinien (siehe Abschnitt 2.2). Abbildung 4.6 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

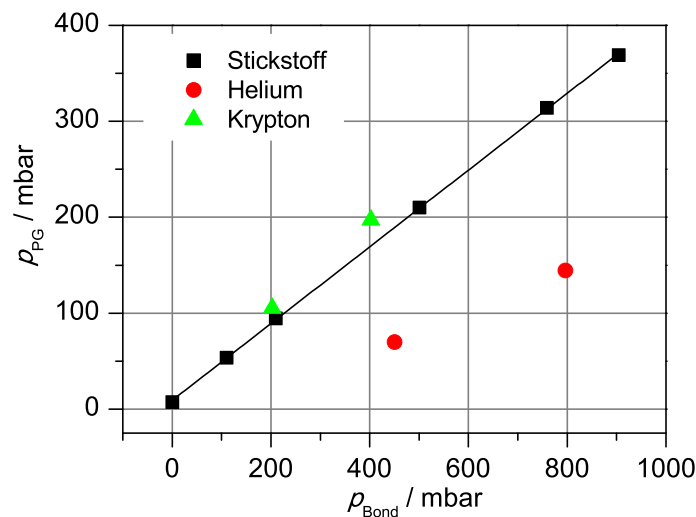


Abbildung 4.6.: Gemessener Zellinnendruck in Abhängigkeit vom Druck des Hintergrundgases während des Bondprozesses für Stickstoff, Helium und Krypton.

Erkennbar ist die Abhängigkeit des spektroskopisch ermittelten Zellinnendrucks  $p_{PG}$  von dem während der Bondung innerhalb des Rezipienten eingestellten Gasdrucks  $p_{Bond}$ , welcher gasartunabhängig mittels kapazitivem Drucksensor<sup>3</sup> gemes-

---

<sup>3</sup>MKS Baratron.

sen wurde. Deutlich erkennbar ist, dass  $p_{PG}$  für alle verwendeten Gase geringer ist als der gemessene Prozessdruck  $p_{Bond}$ . Das ermittelte Verhältnis  $p_{PG}/p_{Bond}$  ist für Helium 0,15, für Krypton 0,5 und für Stickstoff 0,4. Die Erklärung hierfür liefert eine Betrachtung vom Aufbau des hier verwendeten Bonders. Im Zentrum des Vakuumrezipienten befindet sich eine Heizplatte, auf welcher die zu bondenden Substrate positioniert auf die Prozesstemperatur geheizt werden. Die Rezipientenwand ist ungeheizt. Im Bonder entsteht somit ein Temperaturgefälle zwischen Außenwand und dem zentral gelegenen Heizer. Während der Druck des Hintergrundgases über das gesamte Rezipientenvolumen konstant bleibt, kommt es, aufgrund des Temperaturgradienten, zu Unterschieden in der Teilchendichte des Gases innerhalb des Vakuumrezipienten. Da sich die Proben während der Bondung an der heissesten Stelle des Systems befinden, ist die Teilchendichte des Hintergrundgases hier am geringsten. Nach dem Verschluss der Probe und dem anschließenden Abkühlen stellt sich ein entsprechend verringerter Druck ein. Die Ursache für die beobachteten Unterschiede zwischen den verwendeten Gasen konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, sind jedoch in der gasartabhängigen Teilchenbeweglichkeit bzw. Wärmeleitung zu vermuten.

Die für den Fall von Stickstoff linear gefittete Abhängigkeit der beiden Drücke voneinander lässt die hohe Genauigkeit dieses Befüllungsverfahrens erkennen. Der Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate liegt bei ca. 9 mbar. Dies ist gleichbedeutend mit dem Stickstoffdruck  $p_{end}$ , welcher sich bei der weiterhin benötigten Freisetzung von Cäsium aus Cäsiumazid einstellt. Das *Backfilling* kann also als hochgenaue Ergänzung zur eigentlichen Befüllung mit Cäsiumazid angesehen werden.

Nichtsdestotrotz bieten sich durch diese Methode einige neue Möglichkeiten in Zellherstellung und Zelleinsatz. Zum einen wird der Partialdruck des Puffergases von der Menge des eingefüllten Azids entkoppelt, was insbesondere bei großen Zellvolumina vorteilhaft ist. Außerdem erlaubt es, neben dem Stickstoff, die Verwendung von weiteren Puffergastypen. Hier erscheint insbesondere die Verwendung von Helium interessant, da dieses im Vergleich zum Stickstoff eine Verringerung der Relaxation durch Zusammenstöße von polarisierten Cäsiumatomen mit Puffergasteilchen (siehe Abschnitt 2.4.4 sowie die Zusammenfassung der Wirkungsquerschnitte im Anhang) und damit eine Verbesserung der Magnetfeldempfindlichkeit ermöglicht.

### 4.2.2. Gasentladungen während des Zellverschlusses

Ein Nachteil des *Backfilling* steht in Verbindung zu dem für den Verschluss der Zellen verwendeten anodischen Bonden. Dieses steht im Zusammenhang mit dem Einsatz hoher elektrischer Spannungen während der Prozessführung. Dadurch kann es zu elektrischen Überschlügen bzw. dem Zünden eines Plasmas im gasgefüllten Rezipienten kommen (siehe Abbildung 4.7 a)). Die Abhängigkeit der Zündspannung  $U_Z$  vom Produkt aus Gasdruck  $p_{\text{Bond}} = p$  und Elektrodenabstand  $d$  wird als Paschen-Gesetz bezeichnet [110, 111]. In Abbildung 4.7 b) sind die nach Raizer [112] berechneten Paschenkurven für einige Gase dargestellt.

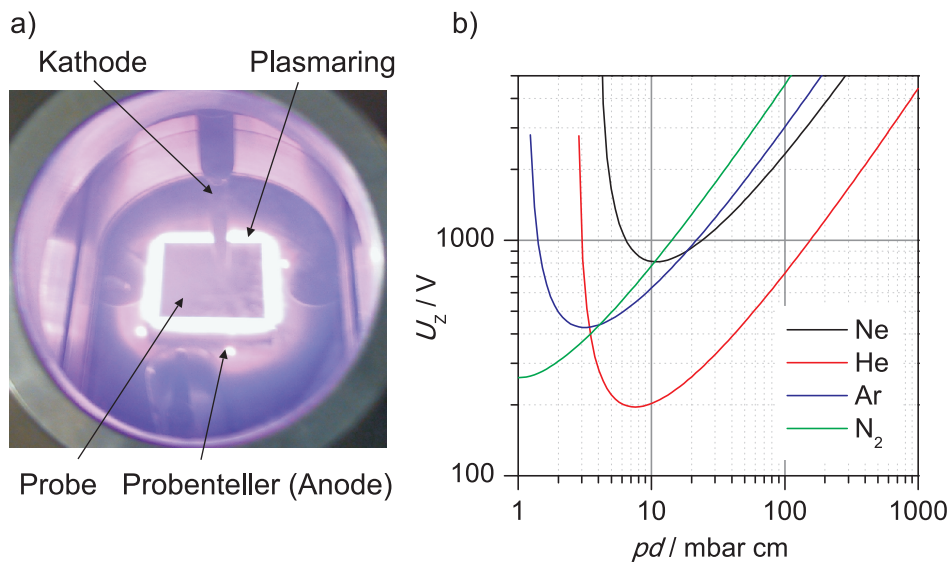


Abbildung 4.7.: a) Lichtbildaufnahme eines Plasmarings um eine zu bondende Probe bei hoher Bondspannung. b) Berechnete Paschenkurven in doppelt logarithmischer Darstellung für Ne, Ar, He und N<sub>2</sub>.

Erkennbar ist, dass jede Kurve ein Minimum der Zündspannung für einen Wert  $(pd)_{\text{min}}$  besitzt. Mit steigenden Werten für  $pd$  zeigt die Kurve ein (nahezu) linearen Anstieg. Der Grund für dieses Verhalten ist in einem Absinken der elektrischen Feldstärke (für  $p = \text{konst.}$ ) oder eine Verringerung der mittleren freien Weglänge (für  $d = \text{konst.}$ ) zu finden. Für Werte unterhalb  $pd_{\text{min}}$  steigt die Zündspannung steil an, da hier der Druck bzw. die Teilchendichte für eine Stoßionisation zu gering ist. Im Diagramm sind große Unterschiede bezüglich der minimalen Zündspannung für die betrachteten Gase erkennbar. Das für die Verwendung als Puffergas



interessante Helium weist der Theorie nach mit ca. 200 V die niedrigste (minimale) Zündspannung auf und ist somit technologisch eigentlich am schlechtesten für die Verwendung als *Backfilling*-Gas geeignet.

Die Messung der Zündspannung für Helium erfolgte im anodischen Bonder mit eingelegter Probe, bestehend aus Preform (Glas-Silizium) und abdeckenden Glassubstrat. Wie beim oben beschriebenen *Backfilling* wurde der Rezipient nach dem Evakuieren mit Helium geflutet und anschließend auf die eigentliche Bondtemperatur geheizt. Im Anschluss daran wurde die Spannung bis zur Beobachtung eines Überschlags schrittweise um jeweils 10 V erhöht. Die für Helium ermittelten Werte der Zündspannung sind in Abbildung 4.8 in Abhängigkeit vom Heliumdruck  $p_{\text{He}}$  dargestellt. Der Wert für den Elektrodenabstand  $d$  ist nicht exakt zu ermitteln. Da der Aufbau während der Messung nicht verändert wurde, kann jedoch von  $d = \text{konst.}$  ausgegangen werden.

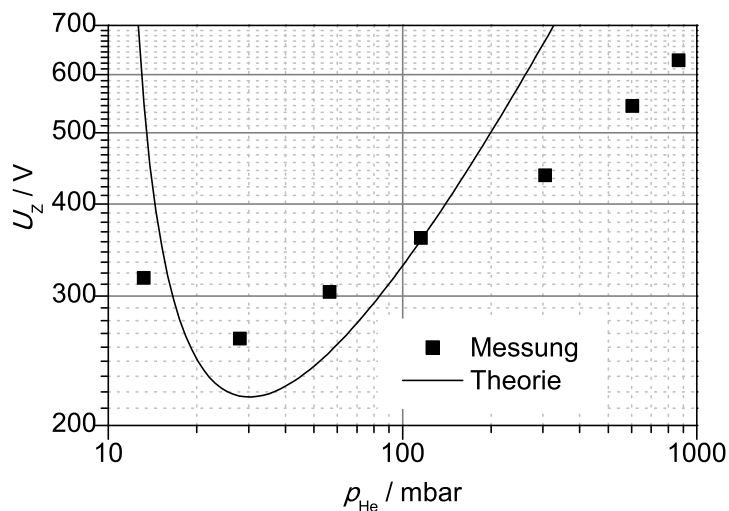


Abbildung 4.8.: Abhängigkeit der Zündspannung vom gemessenen Heliumdruck im Rezipienten des anodischen Bonders.

In den Messdaten erkennbar ist der typische Verlauf einer Paschenkurve mit einem Minimum der Zündspannung bei ca. 255 V bei  $p_{\text{He}} = 28 \text{ mbar}$ . Der dargestellte theoretische Verlauf der Kurve beinhaltet die Regression von  $d$ . Die beste Anpassung von Theorie und Messung wurde für  $d = 0,25 \text{ cm}$  ermittelt. Dieser Wert liegt im Bereich der Dicke der beiden Glassubstrate des Probenstacks von insgesamt

$d_{\text{Glas}} = 0,14 \text{ cm}$ .<sup>4</sup> Das Ergebnis erscheint somit durchaus plausibel. Die erkennbaren Unterschiede im Verlauf der Abhängigkeiten von Messung und Theorie (geringerer Anstieg für große Drücke, höhere minimale Zündspannung) können durch Unterschiede in der Elektrodenanordnung erklärt werden. Während in der Theorie von einem Elektrodenaufbau vergleichbar einem Plattenkondensator ausgegangen wird, liegt im durchgeführten Experiment eine komplexere Anordnung vor. Hier erfolgt das Zünden eines Plasmas an den Stirnseiten der Probe zwischen Elektrode und auf Masse liegenden Probenhalter (siehe Abbildung 4.7 a)).

### 4.3. Einordnung der Ergebnisse

Die Verwendung von in Wasser gelöstem  $\text{CsN}_3$  ermöglicht die Befüllung von mikrosystemtechnisch hergestellten Alkalidampfzellen mit Cäsium und dem als Puffergas verwendeten Stickstoff in einem Arbeitsschritt. Das Verfahren zeichnet sich im Vergleich zu anderen publizierten Verfahren [82, 83, 87–89, 103] besondere durch seine äußerst simple Prozessführung aus. So kann auf Vorrichtungen für die Arbeit unter Schutzgas sowie die Verwendung von komplizierter Vakuumtechnik zum Einbringen des Cäsiums in die Zellen gänzlich verzichtet werden. Die Ungenauigkeit des Befüllverfahrens bezogen auf den für die spätere Anwendung relevanten Stickstoffdruck liegt dabei bei moderaten 9 %. Durch die zusätzliche Anwendung des *Backfilling* kann diese jedoch auf Werte  $< 1 \%$  verringert werden (siehe Abbildung 4.6). Hierdurch wird die Herstellung von Zellen bzw. Zellarrays mit (nahezu) identischen Eigenschaften möglich (siehe Abschnitt 7.2.2). Das vorgestellte Verfahren stellt somit eine einfache und gleichzeitig genaue Methode zur Befüllung von Alkalidampfzellen dar.

Die spezifischen Merkmale der Befüllmethode machten jedoch Anpassungen im Herstellungsprozess der Alkalidampfzellen notwendig, wodurch insbesondere die Ausbeute des Herstellungsprozesses limitiert wurde. Hierdurch wurde die im anschließenden Abschnitt beschriebene Entwicklung einer neuartigen Verschlussmethode notwendig.

---

<sup>4</sup>Das zwischen den Glassubstraten sitzende Silizium kann aufgrund seiner hinreichend guten Leitfähigkeit aus der Betrachtung ausgeschlossen werden.

## 5. Niedertemperaturbonden

Die im vorhergehenden Abschnitt behandelte Methode der Zellbefüllung beschränkt wegen der Schmelztemperatur des verwendeten Cäsiumazids sowie dem Auftreten von elektrischen Überschlügen im Rahmen des *Backfilling* zwei der wichtigsten Prozessparameter des für den Verschluss der Zellen verwendeten anodischen Bondens. So ist die Bondtemperatur auf (für das anodische Bonden geringe)  $\approx 280^\circ\text{C}$  und die Bondspannung (bei der Verwendung von Helium als Füllgas) auf 300 bis 600 V limitiert. Die Auswirkungen dieser Beschränkungen auf den Zellherstellungsprozess bzw. auf dessen Ausbeute sollen anhand der in Tabelle 5.1 dargestellten Bondmatrizen verdeutlicht werden.

Tabelle 5.1.: Bondmatrizen zur Darstellung des Bondergebnisses in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur  $T_B$ , Bondspannung  $U_B$  sowie Bonddauer  $t_B$ .

$T_{\text{B}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{B}} / \text{min}$						$U_{\text{B}} / \text{V}$	$t_{\text{B}} / \text{min}$					
	5	10	15	30	60	120		5	10	15	30	60	
270	-	x	x	-	-	o	200	-	x	o	o	o	
315	x	x	-	-	o	o	400	x	o	o			
360	x	-	-	o	o		600	o	o				
405	-	o	o	o	o		800	o	o				
450	o	o	o	o			1000	o	o	o	o		

Die Untersuchungen hierzu erfolgten an  $8 \times 8 \text{ mm}^2$  großen Substraten aus Borosilikatglas und Silizium, welche bei 1000 V (links) bzw.  $450^\circ\text{C}$  (rechts) anodisch gebondet wurden. In der Darstellung entspricht „o“ einer vollständigen und „-“ einer partiellen Bondung. Bei den Parameterpaarungen mit „x“ verblieb die Probe vollständig ungebondet. Deutlich erkennbar sind die Trends, dass sich die Qualität der Bondung mit steigender Temperatur, Bondspannung sowie Bonddauer verbessert. Die theoretischen Betrachtungen aus Abschnitt 2.5 finden hierin Bestätigung. Effektiv führen diese somit verdeutlichten Trends bezogen auf den Zell-

herstellungsprozess zu einer Verringerung dessen Ausbeute. Diese liegt für Zellen des Typs DZ5 bei ca. 60 % bzw. 25 % ohne bzw. mit *Backfilling*<sup>1</sup>.

Die Suche nach alternativen Bondtechnologien zur Erhöhung dieser Prozessausbeute wurde somit besonders durch die Anforderungen hinsichtlich der Prozesstemperatur sowie der Hermetizität der Bondung bestimmt. Die üblichsten in der Mikrosystemtechnik verwendeten Bondtechnologien weisen diesbezüglich jedoch jeweils Nachteile auf. So gewährleiten Silizium-Direktbonden [113, 114], anodisches Bonden und eutektisches Bonden [115, 116] den hermetischen Verschluss des Systems, dies jedoch nur in Verbindung mit hohen Prozesstemperaturen von 300 bis 1000 °C. Im Gegensatz dazu ist beispielsweise adhäsives Bonden [117] bei Temperaturen unter 100 °C möglich, gewährleistet jedoch keinen hermetischen Verschluss.

Bezogen auf das Silizium-Direktbonden wurden bereits einige Ansätze vorgestellt die Prozesstemperatur durch die Vorbehandlung der zu bondenden Oberflächen mittels chemischer Lösungen [118], Plasma [119–122] oder UV-Strahlung [123] auf unter 300 °C zu verringern. Für die Herstellung von Cäsiumdampfzellen bieten sich diese Schritte jedoch nicht oder nur bedingt an, da hierbei Probleme hinsichtlich der Kompatibilität zum Zellherstellungsprozess zu erwarten sind.<sup>2</sup> Ein weiteres, speziell für die Herstellung von Rubidiumdampfzellen veröffentlichtes Verfahren [95, 124] beschreibt das Thermokompressionsbonden mit strukturierten Schichten aus Indium. Durch den niedrigen Schmelzpunkt des Indiums von 157 °C wurden hier hermetische Bondungen bei Prozesstemperaturen von ca. 140 °C erreicht. Eigene Versuche hinsichtlich dieses Verfahren riefen jedoch Fragen zur Eignung des Verfahrens hervor. Neben dem relativ großen Materialeinsatz - die erforderlichen Schichtdicken<sup>3</sup> für eine Bondung lagen bei bis zu 10 µm - erwies sich die natürliche Oxidschicht an der Oberfläche des Indiums als problematisch. Diese führte bei den vorgenommenen Versuchen dazu, dass nur kleine Bereiche der zu bondenden Fläche stoffschlüssig einen Indium-Indium Bond ausbildeten. In den nicht gebondeten Bereichen wurde die Indiumstruktur des oberen Substrats lediglich in die

---

<sup>1</sup>Bei der Verwendung von Helium.

<sup>2</sup>Die notwendige Oberflächenaktivierung müsste im Anschluss an die Zellbefüllung erfolgen. Somit hätte diese auch direkten Einfluss auf das bereits in den Zellen befindlichen Cäsiumazid.

<sup>3</sup>Für die Bondung zwischen zwei Substraten musste auf beiden Substraten eine Indiumschicht aufgebracht werden. Die Schichten/Strukturen müssen dabei definierte Anforderungen an ihre Breite und Dicke erfüllen [124].

Indiumschicht des unteren Substrats eingepresst (siehe Abbildung 5.1). Des weiteren schränkt bei diesem Verfahren die geringe Schmelztemperatur des Indiums die thermische und mechanische Belastbarkeit der gebondeten Probe im späteren Einsatz ein.

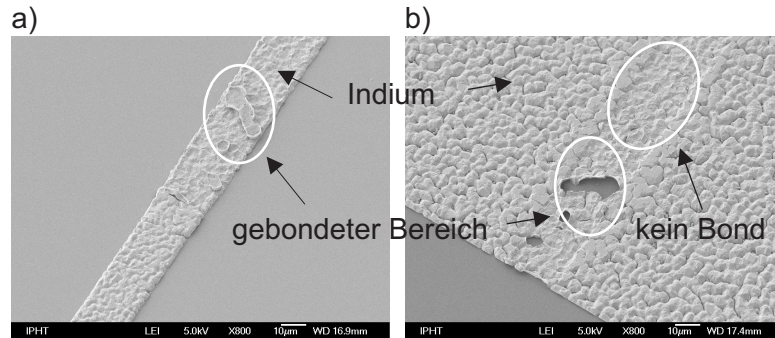


Abbildung 5.1.: REM-Aufnahmen eines nach der Bondung getrennten Substratpaares. a) Teilausschnitt des oberen Siliziumsubstrats. Erkennbar ist ein 12 µm breiter, 2,5 µm dicker Indiumsteg. b) Teilausschnitt des unteren Siliziumsubstrats mit einer großflächig aufgetragenen 2,5 µm dicken Indiumschicht. In beiden Aufnahmen kann zwischen gebondeten Bereichen (Indiumschicht aus unterem Siliziumsubstrat herausgelöst) und nicht gebondeten Bereichen (Indiumschichten auf beiden Seiten komprimiert) unterschieden werden.

Eine interessante Möglichkeit hermetische Bonds in Verbindung mit einer im Rahmen des Bondprozesses geringen thermischer Belastung der Probe zu erlangen bietet das Niedertemperatur-Anodische Bonden. Dieser Begriff umfasst verschiedene Ansätze von der Verwendung dünner Schichten aus Borosilikatglas [125] hin zum Einsatz spezieller Materialien für die Bondung [126, 127] bzw. einer Kombinationen aus beiden [128–131]. Schlüsselfaktor ist, neben der Erhöhung der Feldstärke durch die Reduzierung von Substrat- bzw. Schichtdicke, der Einsatz von Materialien mit erhöhter Ionenleitfähigkeit verglichen zum normalerweise verwendeten Borosilikatglas. Hierbei zeichnet sich insbesondere das von Baier et al. [126] verwendete Lithiumniobatphosphatglas (LNPG) mit einer Ionenleitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur aus. Hierzu vergleichbare Werte werden für Borosilikatglas<sup>4</sup> mit  $8 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ cm}^{-1}$  erst bei 250 °C erreicht. Ein Nachteil des verwendeten Glases bildet dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient.

<sup>4</sup>Borofloat® 33

ent von  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , welcher, verglichen zu ca.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  von Silizium bzw. Borosilikatglas, sehr groß ist. Insbesondere bei der Verwendung von Substraten großer Dicke würde diese Fehlanpassung in der thermischen Ausdehnung zu großem, thermisch induziertem mechanischen Stress bzw. Spannungen führen. Aus diesem Grund wurde von einer nur begrenzten Temperaturwechselbeständigkeit von  $\pm 40 \text{ K}$  berichtet [126]. Für die Anwendung des Verfahrens in der vorgestellten Form bei der Herstellung von Alkalidampfzellen, welche im Betrieb auf Temperaturen bis zu  $120^\circ \text{C}$  geheizt werden müssen, stellt dieser Umstand ein Ausschlusskriterium dar.

In diesem Abschnitt soll ein Ansatz vorgestellt werden, welcher die Vorteile des von Baier et al. verwendeten LNPG nutzend, gleichzeitig eine ausreichend hohe Temperaturwechselbeständigkeit der Bondung aufweisen soll, um den Einsatz des Verfahrens bei der Fertigung von Cäsiumdampfzellen zu ermöglichen. Hierzu wurde die Verwendung des LNPG als gesputterte Dünnschicht verfolgt. Dies sollte die stressinduzierten Kräfte innerhalb des Glases verringern und somit die Temperaturwechselbeständigkeit der gebondeten Proben erhöhen.

### 5.1. Probenpräparation

Beschichtet wurden, je nach Anwendung, Substrate aus Glas oder Silizium sowie, für die Analyse der Schichtstöchiometrie mittels RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*), amorphem Kohlenstoff. Das verwendete p-dotierte Silizium ( $1$  bis  $20 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer  $\langle 100 \rangle$ -Kristallausrichtung war  $525 \mu\text{m}$  dick. Als Glassubstrate wurde  $0,7 \text{ mm}$  dickes Borofloat® 33 verwendet. Die Substrate aus amorphem Kohlenstoff wurden bereits gereinigt bezogen. Glas und Silizium wurden vor dem Beschichtungsprozess bei Raumtemperatur für  $5 \text{ min}$  in Caro'scher Säure gereinigt, wodurch organische Verschmutzungen entfernt wurden. Danach wurden die Substrate in DI-Wasser (DI: deionisiert) gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die Beschichtung der Proben mit LNPG erfolgte in einem Hochvakuumssystem (Basisdruck  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ) mittels HF-Sputtern. Der verwendete HF-Generator hat eine maximale Ausgangsleistung  $P_{\text{HF}}$  von  $600 \text{ W}$ . Der Druck des als Sputtergas verwendeten Argons  $p_{\text{Ar}}$  ist in einem Bereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  einstellbar. Der maximale Ar-Gasfluss ist  $100 \text{ sccm}$ . Die ermittelte Inhomogenität der abgeschiedenen Schichten ist kleiner  $3\%$  auf  $100 \text{ mm}$  Substraten.

Die Bondung der Substrate erfolgte im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-6}$  mbar) bei Raumtemperatur. Die Presskraft der Bondelektrode kann in einem Bereich 0 bis 50 N variiert werden. Um einheitliche Bondbedingung zu gewährleisten, wurde diese so an die Substratgröße angepasst, dass alle Proben mit einem annähernd identischen Anpressdruck von ca.  $5,5 \cdot 10^{-2}$  MPa gebondet wurden. Für alle prozessierten Proben wurde eine Bondspannung  $U_B$  von 100 V an der Kathode angelegt. Die Bonddauer betrug jeweils 30 min. Der zeitliche Verlauf des Bondstroms  $I_B$  und von  $U_B$  während einer solchen Bondung ist in Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.5 dargestellt.

## 5.2. Charakterisierung und Optimierung der Eigenschaften von Schichten aus LNPG

Die Optimierung der Abscheidung des verwendeten LNPG wurde hinsichtlich der Abscheideraten, der thermischen Belastung des Substrats während der Abscheidung, der mechanischen Verspannung der abgeschiedenen Schichten sowie deren Stöchiometrie vorgenommen. Außerdem wurden die Schichten hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Die HF-Leistung sowie der Ar-Druck des für die Abscheidung verwendeten Sputterprozesses wurden im Rahmen der Untersuchungen auf minimal 200 W bzw.  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar begrenzt, um im Betrieb ein stabil brennendes Plasma zu gewährleisten.

### 5.2.1. Abscheideraten und Substrattemperatur

Die ermittelten Abscheideraten lagen in einem Bereich von  $2,5 \text{ nm min}^{-1}$  (200 W,  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) bis  $9,2 \text{ nm min}^{-1}$  (600 W,  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar). Um eine unverhältnismäßig große Prozessdauer zu vermeiden, ist die Dicke der Schichten vorläufig auf maximal  $1 \mu\text{m}$  beschränkt worden.

Die Substrattemperatur wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer (Pt-100) gemessen, welches mittels Silberleitleack auf die Substratoberfläche geklebt wurde.<sup>5</sup> Ein thermisches Gleichgewicht an der Substratoberfläche stellt sich, nahezu unabhängig von den gewählten Abscheideparametern, nach ca. 4 min ein

---

<sup>5</sup>Durch das HF-Feld hervorgerufene Störungen erlaubten die Temperaturmessung nur direkt im Anschluss an die Beschichtung, nach Abschalten des Plasmas.

(siehe Abbildung 5.2 a)). Die sich letztlich einstellende Gleichgewichtstemperatur ist abhängig vom Druck des Sputtergases, mehr jedoch noch von der in das Plasma eingebrachten HF-Leistung. Als Faustformel kann gelten, dass die Temperatur mit steigendem Druck ab- und mit steigender HF-Leistung zunimmt (siehe Abbildung 5.2 b)). Durch eine geeignete Wahl dieser Prozessparameter kann die Substratoberflächentemperatur während der Abscheidung auf Werte weit unter 120 °C beschränkt werden. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, die abgeschiedenen LNPG-Schichten mittels *Lift-Off* zu strukturieren, wodurch die Suche nach geeigneten Ätztechniken überflüssig wurde.

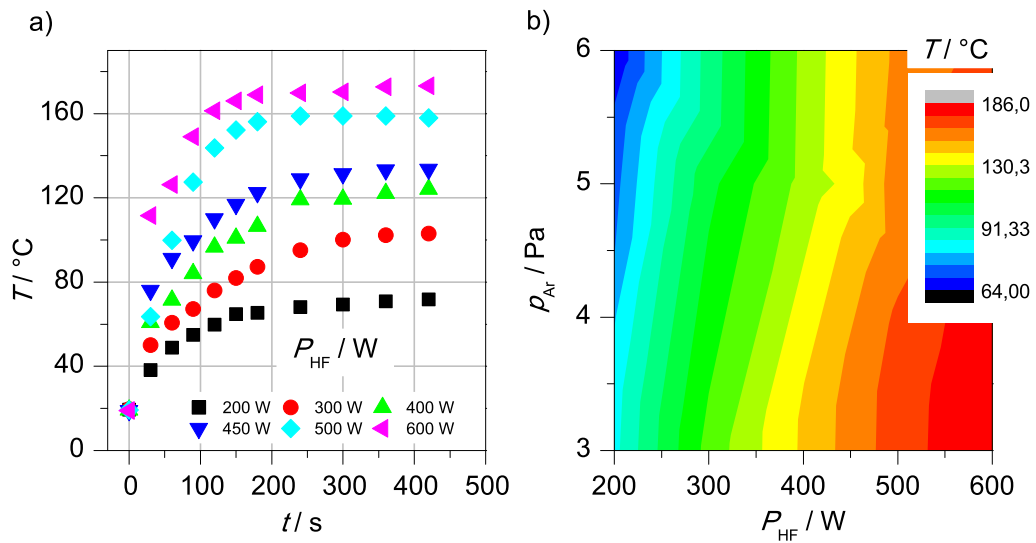


Abbildung 5.2.: Abhängigkeit der Substratoberflächentemperatur  $T$  von a) der Prozesszeit  $t$  für verschiedene HF-Leistungen  $P_{\text{HF}}$  bei  $p_{\text{Ar}} = 5 \text{ Pa}$  sowie b) der HF-Leistung  $P_{\text{HF}}$  und dem Prozessdruck  $p_{\text{Ar}}$  (bei  $t = 240 \text{ s}$ ).

### 5.2.2. Schichtstöchiometrie

Die Notwendigkeit zur Bestimmung der Schichtstöchiometrie bestand vor dem Hintergrund, dass die für den Bondungsprozess relevante Ionenleitfähigkeit sowie die Verspannung der Glasschichten abhängig von deren Zusammensetzung sind. Neben der Art der beweglichen Ionen im Glas - bei dem hier verwendeten Glas Lithiumionen - ist die Ionenleitfähigkeit des Glases von weiteren Faktoren



abhängig. Zum einen von der Ionendichte, außerdem der weiteren Zusammensetzung und damit verbunden dem grundsätzlichen mikroskopischen Aufbau des Glases, in welches die Ionen eingebettet sind. Lithium ist, aufgrund seiner geringen Atommasse, mit Standardverfahren nicht bzw. sehr eingeschränkt detektierbar.<sup>6</sup> Betrachtet man jedoch die Zusammensetzung des verwendeten Glases aus  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55 : 15 : 30$  Mol-%, fällt der hohe Anteil an Lithium bzw. Lithiumoxid auf. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass eine (mögliche) begrenzte Verarmung von Lithium in der abgeschiedenen Schicht keinen entscheidenden Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit hat und somit durchaus tolerierbar wäre. Qualitativ konnte das prinzipielle Vorkommen von Lithium in allen abgeschiedenen Schichten mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) nachgewiesen werden.

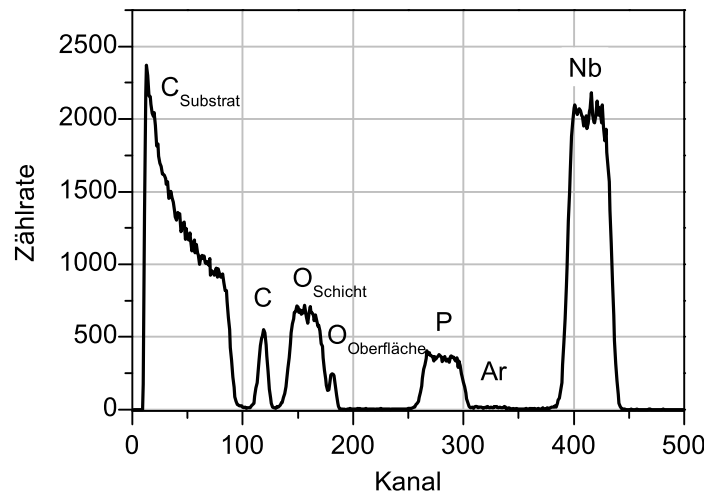


Abbildung 5.3.: RBS-Spektrum von einer bei  $P_{\text{HF}} = 500$  W und  $p_{\text{Ar}} = 5$  Pa abgeschiedenen Schicht aus LNPG.

Neben dem Einfluss des Lithiums ist außerdem die Bedeutung des Verhältnisses zwischen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Glas für dessen Ionenleitfähigkeit bekannt.

<sup>6</sup>Die Detektion von Lithium mittels RBS ist im Prinzip möglich. Jedoch ist die erreichbare Genauigkeit der Messung sehr gering. Der  $k$ -Faktor, welcher dem Verhältnis der Energie von gestreutem zu einfallendem Helium entspricht, ist für den Fall der Streuung von Helium an Lithium nahe 0. Eine Steigerung von  $k$  und somit der Detektivität für Lithium würde sich bei der Verwendung von Wasserstoff anstatt Helium ergeben. Dies war bei der vorhandenen technischen Ausstattung jedoch keine Option.

So kommt es bei der Verarmung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (und damit verbunden der relativen Anreicherung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) zu einem Anstieg und entsprechend bei der Anreicherung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu einem Abfall der Leitfähigkeit.[132] Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung, mit Ausnahme von Lithium, erfolgte durch Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS: *Rutherford backscattering spectroscopy*), bei welcher für die Analyse an Atomen der untersuchenden Probe bzw. Schicht spezifisch gestreute, hochenergetische Heliumionen (1,4 MeV) genutzt werden. Substrate aus amorphem Kohlenstoff wurden hierfür, unter Variation der Abscheideparameter, mit dem LNPG beschichtet. Die Schichtdicke lag einheitlich bei ca. 120 nm. Im Anschluss an die Beschichtung mit LNPG wurde eine dünne Kohlenstoffschicht (5 nm) auf die Proben aufgebracht, um eventuelle Aufladungen an der Oberfläche während der Messung zu vermeiden. Ein für eine solche Probe aufgenommenes Spektrum ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Gut zu unterscheiden sind die Signale der im verwendeten Glas enthaltenen Elemente Phosphor, Sauerstoff und Niob. Weiterhin erkennbar sind Signale der aufgetragenen Kohlenstoffschicht (C), darauf angelagerter Verschmutzungen wie z.B. Wasser ( $\text{O}_{\text{Oberfläche}}$ ) sowie des Substrats aus amorphem Kohlenstoff ( $\text{C}_{\text{Substrat}}$ ).<sup>7</sup> Die aus diesen Messungen (die Spektren sind im Anhang A2 dargestellt) ermittelten Schichtzusammensetzungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die ermittelte Zusammensetzung wurde auf jeweils auf 1 normiert. Der Anteil des Lithiums, nicht aber der des im Lithiumoxid enthaltenen Sauerstoffs, wurde hierbei herausgerechnet, da aus der Messung heraus keinerlei Aussagen hierzu möglich waren. Alle abgeschiedenen Schichten enthielten Anteile von Argon in einem Bereich von 0,3 bis 0,6 %, welches, bei der Beschichtung als Sputtergas genutzt, in die Schicht eingebaut wurde. Bei der Betrachtung der ermittelten Schichtzusammensetzungen fällt die Verarmung an Phosphor (und dazu begleitend die relative Anreicherung von Niob) im Vergleich zum Target auf. Dieses Verhalten ist unabhängig von den gewählten Abscheideparametern. Mögliche Gründe für diesen Effekt wären beispielsweise Unterschiede im Haftkoeffizienten der unterschiedlichen Glaskomponenten auf dem Substrat [133],

---

<sup>7</sup>Das Auftreten mehrerer Peaks für Kohlenstoff und Sauerstoff kann mit der durch RBS gegebenen Tiefenauflösung begründet werden. Diese rührt daher, dass an tieferliegenden Atomen gestreutes Helium auf dem Weg zum Detektor durch darüberliegendes Material zusätzlich an Energie verliert. So verursachen die oberflächennahen Schichten von Kohlenstoff und Wasser (bzw. des darin enthaltenen Sauerstoffs) Signale, welche von den Signalen tieferliegender Atome der gleichen Elemente (Sauerstoff in der Glasschicht sowie Kohlenstoff im Substrat) stark unterschiedlich sind.

wahrscheinlicher jedoch das selektive Rückspattern (*Self-Sputtering*) von bereits abgeschiedenem Material [134]. Publikationen hierzu, insbesondere bezogen auf die relevanten Materialien, sind jedoch nicht bekannt.

Tabelle 5.2.: Die aus den RBS-Messungen ermittelte Zusammensetzung der abgeschiedenen Glasschicht in Abhängigkeit von den Parametern  $P_{\text{HF}}$  und  $p_{\text{Ar}}$ .

Element	Target	$p_{\text{Ar}}$ (bei $P_{\text{HF}} = 500 \text{ W}$ ) / Pa				
		3	4	5	6	
O / at%	75, 7	$76,9 \pm 1,1$	$76,1 \pm 1,8$	$76,4 \pm 1,8$	$76,1 \pm 2,2$	
P / at%	16, 2	$12,1 \pm 0,4$	$13 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,4$	$13 \pm 0,4$	
Nb / at%	8, 1	$10,2 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$	
Ar / at%		$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	
		$P_{\text{HF}}$ (bei $p_{\text{Ar}} = 5 \text{ Pa}$ ) / W				
		200	300	400	500	600
O / at%	75, 7	$76,9 \pm 1,1$	$75,4 \pm 1,8$	$75,4 \pm 2,0$	$76,4 \pm 1,8$	$76,2 \pm 1,8$
P / at%	16, 2	$12,1 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,6$	$13,2 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,4$
Nb / at%	8, 1	$10,2 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,1$
Ar / at%		$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

Ein signifikanter Einfluss der Unterschiede in der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten auf deren Eignung für das anodische Bonden konnte nicht nachgewiesen werden. Unabhängig von den gewählten Sputterparametern und den damit verbundenen Unterschieden in der Schichtzusammensetzung waren alle Proben unter identischen Bedingungen (Raumtemperatur, 100 V Bondspannung) anodisch bondbar.

### 5.2.3. Schichtspannung

Die Bestimmung bzw. Optimierung der Schichtspannung erfolgte zum einen grundsätzlich vor dem Hintergrund der großen Fehlanpassung zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und Substratmaterial (für Silizium und Borofloat ca.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Zum anderen schien die Optimierung wegen der Forderung notwendig, Glasschichten großer Dicke abzuschneiden. Diese an die verwendeten Glasschichten gestellte Forderung ergibt sich aus diversen Quellen [125, 135–137], in denen eine gute Bondbarkeit ab Mindestschichtdicken des Glases<sup>8</sup> von 0,4 bis 5  $\mu\text{m}$  nachgewiesen wurde. Abbildung 5.4 stellt die Pro-

<sup>8</sup>Die Quellen beziehen sich auf die Verwendung von Borosilikatglas.

blematik dieser Forderung sehr gut dar. Mit steigender Schichtdicke kommt es zu vermehrter Rissbildung innerhalb des abgeschiedenen Glases, was die angestrebte Verwendung der Schichten für den hermetischen Verschluss der Alkalidampfzellen erschweren bzw. verhindern würde.

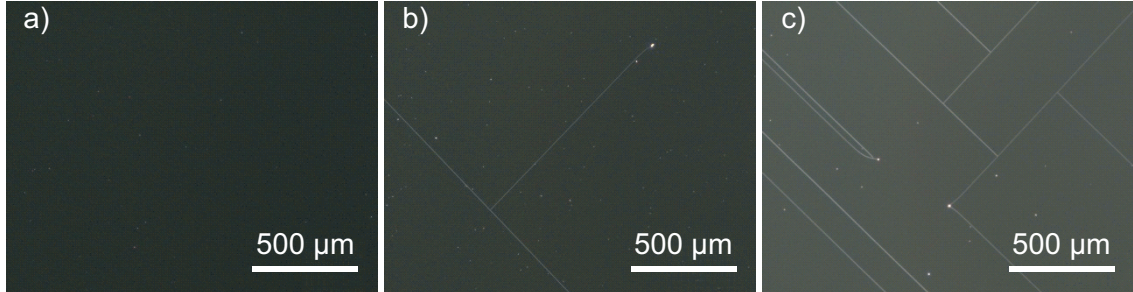


Abbildung 5.4.: Mikroskopaufnahmen im Dunkelfeld von abgeschiedenen Schichten ( $P_{\text{HF}} = 500 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 5 \text{ Pa}$ ) aus Lithiumniobatphosphatglas mit a) 500 nm, b) 750 nm und c) 1000 nm Schichtdicke.

Die Optimierung der Schichtspannung ist durch die Anpassung der Sputterparameter HF-Leistung und Argondruck möglich. Die Bestimmung dieser erfolgte aus der Messung der Substratkrümmung vor und nach der Beschichtung. Abbildung 5.5 a) fasst die ermittelten Werte in Abhängigkeit von den Sputterparametern zusammen. Ausgehend von den erwähnten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wäre eine Zugverspannung der abgeschiedenen Glasschichten zu erwarten. Entgegen dieser Erwartung waren nahezu alle Schichten bis maximal  $-240 \text{ MPa}$  druckverspannt. Der (betragsmäßige) Anstieg von  $\sigma$  mit steigender HF-Leistung kann über den Effekt des *Atomic Peening* [138, 139] erklärt werden. Dies bezeichnet die Verdichtung der Schicht durch das Auftreffen der aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen/Molekel auf das Substrat bzw. auf das darauf bereits abgeschiedene Material. Leicht verständlich wird dieser Effekt, wenn die von der HF-Leistung abhängige DC-Bias in die Betrachtung mit einbezogen wird. Diese bestimmt die kinetische Energie der Argonionen und somit auch die kinetische Energie der aus dem Target herausgelösten Teilchen. Je höher deren Energie beim Auftreffen auf das Substrat, desto größer die Druckverspannung der Schicht (siehe Abbildung 5.5 b)). Eine weitere Beobachtung war die Zunahme der Druckverspannung der Schichten mit dem Anstieg des Argondrucks während der Beschichtung. Dieses Verhalten widerspricht der verbreiteten Beobachtung einer Abnahme der Druckverspannung gesputterter Schichten sowie dem Übergang zur

Zugverspannung mit steigendem Gasdruck [139].

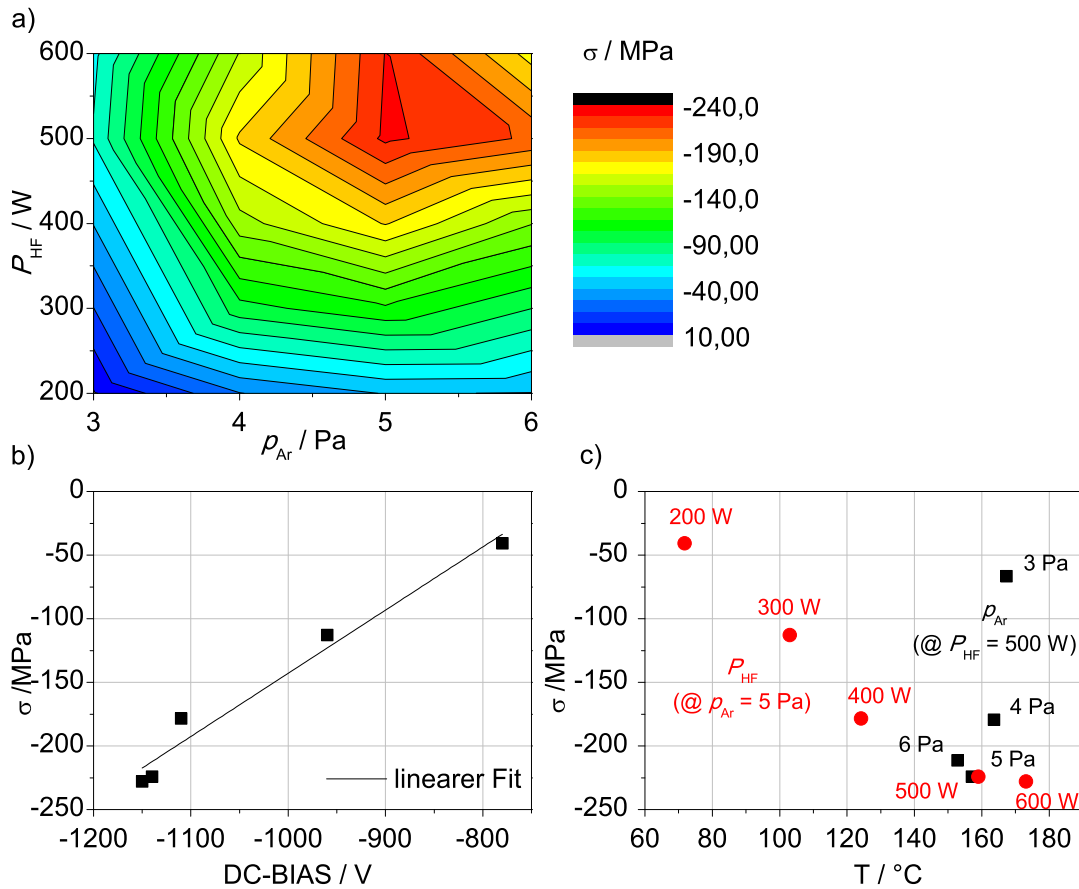


Abbildung 5.5.: Abhängigkeit der Schichtspannung  $\sigma$  von a) der HF-Leistung  $P_{\text{HF}}$  des Plasmas sowie des Argonarbeitsdrucks  $p_{\text{Ar}}$  während der Abscheidung, b) der sich einstellenden DC-Bias Spannung und c) der Substrattemperatur  $T$ .

Die Aufklärung dieses Verhaltens ist auch unter Einbeziehung der ermittelten Substrattemperatur während der Abscheidung nicht möglich. Diese ist im gegebenen Fall abhängig von der gewählten HF-Leistung sowie dem Argondruck während der Schichtabscheidung. Während sich die Druckverspannung der Schichten für den Fall von steigenden Substrattemperaturen bei einer Zunahme der HF-Leistungen verstärkt, verringert sich diese Belastung für den Fall von steigenden Substrattemperaturen durch die Verringerung des Argondrucks (siehe Abbildung 5.5 c)). Eine vorwiegend thermisch bedingte Verspannung der Schichten kann somit ausgeschlossen werden. Da die Abhängigkeit der Verspannung der Schicht von deren

Zusammensetzung ebenfalls ausgeschlossen werden kann (siehe vorhergehenden Abschnitt), muss dieses Verhalten vorläufig als gegeben betrachtet werden. Vor dem Hintergrund der Abscheidung spannungsoptimierter Schichten kann jedoch zusammengefasst werden, dass nahezu spannungsfreie Schichten ( $\pm 10$  MPa) durch die Abscheidung mit geringer HF-Leistung und geringem Argondruck abgeschieden werden können. In dieser Kombination jedoch in Verbindung mit einer kleinen Abscheiderate.

#### 5.2.4. Transmissionsverhalten der beschichteten Substrate

Für die Anwendung des Bondverfahrens im Zuge der Herstellung von Alkalidampfzellen<sup>9</sup> ist das Transmissionsverhalten der verwendeten Glasschichten von besonderem Interesse. Die Transmission sollte durch die Beschichtung der verwendeten Glassubstrate mit LNPG, insbesondere bei der Wellenlänge der Cs D1-Linie, möglichst nicht eingeschränkt werden, um damit verbundene Signal- bzw. Empfindlichkeitsverluste während der Messung zu vermeiden.

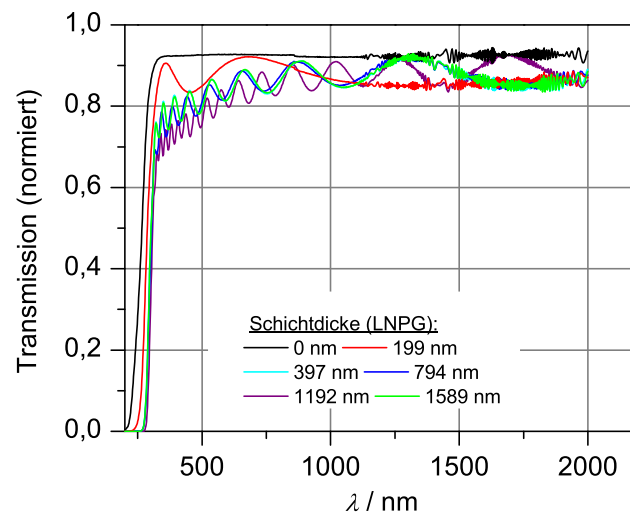


Abbildung 5.6.: Transmissionsverhalten von Glassubstraten (BF33, 0,7 mm dick) mit unterschiedlich dicken Schichten aus LNPG in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm.

Abbildung 5.6 zeigt das Transmissionsverhalten von mit LNPG beschichteten

<sup>9</sup>Ein detaillierte Darstellung des angepassten Herstellungsprozesses ist in Abbildung 5.9 gegeben.

Substraten aus Borosilikatglas in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm. Alle beschichteten Substrate weisen, verglichen mit einem unbeschichteten Substrat (0 nm), eine verringert Absorption auf. Zusätzlich sind durch die Unterschiede zwischen den Brechzahlen des Substrats ( $n_{\text{BF33}} = 1,48$ ) und des Schichtmaterials ( $n_{\text{LNPG}} = 1,76$ ) Interferenzerscheinungen im Transmissionsspektrum erkennbar. Um dieser Problematik zu begegnen wurden die für den Verschluss von Alkalidampfzellen verwendeten LNPG-Schichten mittels *Lift-Off* strukturiert (siehe Abbildung 5.9). Dies wurde möglich, da die Verringerung der HF-Leistung auf 300 W zu einer auf ca. 100 °C beschränkten Erwärmung des Substrats während des Abscheideprozesses führte.

### 5.3. Bondqualität: Festigkeit und Hermetizität der Bondung

Die **Festigkeit** der Bondung wurde aus Zugversuchen ermittelt, in der Durchführung ähnlich zu denen von Gerlach et al. [131] beschriebenen. Ein Siliziumsubstrat (Si1) von 16 x 9 mm<sup>2</sup> Abmessung wurde hierzu mit ca. 800 nm LNPG beschichtet (300 W und 5 Pa) und gegen eine weitere, unbeschichtete, 8 x 8 mm<sup>2</sup> große Siliziumprobe (Si2) gebondet (100 V, 30 min, Raumtemperatur). Die gebondeten Proben wurden anschließend zwischen zwei zylindrische Stahlzapfen geklebt. Das hierzu verwendete 2K-Epoxidharz STYCAST® 1266 A/B weist eine maximale Zugbelastung von 41 MPa [140] auf.

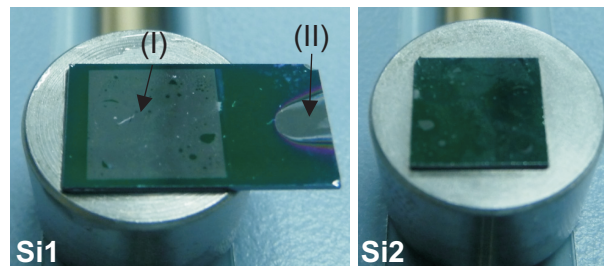


Abbildung 5.7.: Aufnahme zweier mittels einer LNPG-Zwischenschicht anodisch gebondeter Siliziumsubstrate nach dem Bruch durch die Belastung beim Zugtest. In der linken Aufnahme erkennbar sind Bereiche unbeschichteten Siliziums (I) und (II).

Die Durchführung der Zugversuche erfolgte auf einer Prüfmaschine von Zwick Ro-

ell (Z010), auf welcher die Proben bis zum Bruch belastet wurden. Abbildung 5.7 zeigt das Bild einer ursprünglich gebondeten Probe nach den Bruch. Erkennbar ist das ursprünglich beschichtete Substrat Si1 sowie das ursprünglich unbeschichtete Substrat Si2, jeweils noch auf einen Probenhalter geklebt. Neben einem Bereich (II), an dem Probe Si1 während der Abscheidung geklammert wurde, ist die ursprünglich gebondete Fläche (I) gut erkennbar. In diesem Bereich hat sich die Glasschicht von Si1 gelöst und ist nach dem Bruch auf Si2 verblieben. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Bondverbindung zwischen Glasschicht und Si2 stärker als die Haftung der Glasschicht auf Si1 ist. Da die Glasschicht bis auf einige kleine Bereiche nahezu vollständig von Si1 gelöst wurde, kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Bondung ohne größere Defekte, lückenlos über das gesamte Substrat erfolgte. In Abbildung 5.8 a) ist ein aus den Zugversuchen gewonnenes Spannungs-Dehnungsdiagramm dargestellt. Im dargestellten Beispiel liegt die ermittelte Belastung beim Bruch der Probe bzw. Bondung bei ca. 18 MPa. Für 20 identisch prozessierte Proben lag die Bruchbelastung bei 19,4 MPa im Mittel.

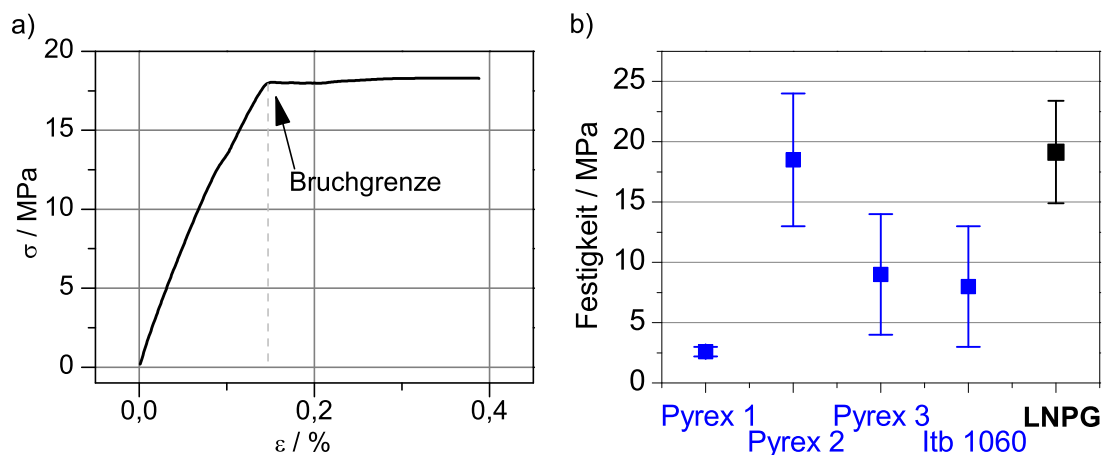


Abbildung 5.8.: Darstellung von a) einer aus den Zugversuchen ermittelten Spannungs-Dehnungskurve einer Probe aus zwei Siliziumsubstraten, anodisch mittels einer Zwischenschicht aus LNPG gebondet, sowie b) der aus 20 Einzelmessungen gemittelten Bruchspannung im Vergleich zu Werten aus anderen Quellen (Pyrex 1[135], Pyrex 2 [133], Pyrex 3 und Itb 1060 [131]).

In Abbildung 5.8 b) erfolgt die Einordnung von diesem Ergebnis unter Einbeziehung anderer wissenschaftlicher Arbeiten zum anodischen Bonden mit Zwischen-



schichten aus natrium- (Pyrex, BF33) [131, 133, 135] oder lithiumhaltigen (Itb 1060) [131] Borosilikatgläsern. Die darin verwendeten Glasschichten erlaubten anodisches Bonden bei 250 bis 300 °C für Pyrex und 150 bis 180 °C für Itb 1060. Die erreichten Festigkeiten lagen auf einem vergleichbaren oder deutlich geringeren Niveau als die im Rahmen dieser Arbeit mit LNPG ermittelte. Da die erreichte Belastungsgrenze der Bondung somit bereits auf einem sehr hohen Niveau liegt, wurde von einer weiteren Optimierung des Prozesses hinsichtlich dieser, beispielsweise durch die Erhöhung der Schichthaftung auf dem Substrat, verzichtet.

Als weiteres Qualitätskriterium neben der Festigkeit der Bondung soll die **Hermetizität** bzw. Dichtheit der Bondung genutzt werden. Untersuchungen hierzu wurden an Cäsiumdampfzellen vorgenommen, deren Verschluss mittels der hier beschriebenen Variante des anodischen Bondens erfolgte. Ein Flowchart des angepassten Herstellungsprozesses der Zellen ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Prozessierung der Preform erfolgte ohne Änderung wie in Abschnitt 3 beschrieben. Das Deckglas zum Verschluss der Preform hingegen wurde in einem ersten Schritt durch Ionenstrahlzerstäubung mit 70 nm Nickel-Chrom (NiCr, 80:20)<sup>10</sup> beschichtet. Im Anschluss daran erfolgte die Beschichtung mit ca. 700 nm des LNPG. Beide Schichten wurden mittels *Lift-Off* so strukturiert, dass im Bereich der Kavitäten keine Beschichtung des Glassubstrats mehr vorlag. Hierdurch sollte eine möglichst hohe Transmittivität des Deckels gewährleistet werden. Beim Bonden diente die NiCr-Schicht als Bondelektrode. Hierzu musste diese in Kontakt mit der Kathode des Bonders gebracht werden. Realisiert wurde dies vorläufig mittels Silberleitlack, welcher die Kontaktierung zur Rückseite des Glassubstrats ermöglichte.<sup>11</sup> Die Bondung wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur mit 100 V Bondspannung und 1 h Bondzeit durchgeführt. Nach der Zersetzung des Azids erfolgte die spektroskopische Messung der Cäsium D1-Linie mit dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Messaufbau. Mögliche Leckagen bzw. Undichtigkeiten im Zellverschluss wären zum einen über die in Abschnitt 2.2 beschriebenen, druckabhängigen Veränderungen der Resonanzlinie oder, aufgrund der vollständi-

---

<sup>10</sup>Dieses Schichtmaterial wurde anfangs aufgrund seiner hervorragenden Haftung (auf dem Substrat sowie hinsichtlich seiner Eignung als Haftvermittler für die Glasschichten) für den Prinzipnachweis gewählt. Da die magnetischen Eigenschaften von NiCr jedoch unbestimmt sind, wurden ebenfalls Aluminiumschichten auf deren Eignung mit positivem Ergebnis untersucht.

<sup>11</sup>Für die weiterführende Verwendung des Verfahrens ist die Anwendung von Durchkontaktierung durch das Glassubstrat (*Through Glass Vias*: TGV) anstelle der Kontaktierung mittels Silberleitlack denkbar.

gen Umsetzung des Cäsiums bei Kontakt mit in die Zelle eindringendem Luftsauerstoff oder atmosphärischen Wassers, durch das vollständige Verschwinden einer detektierbaren Absorption.

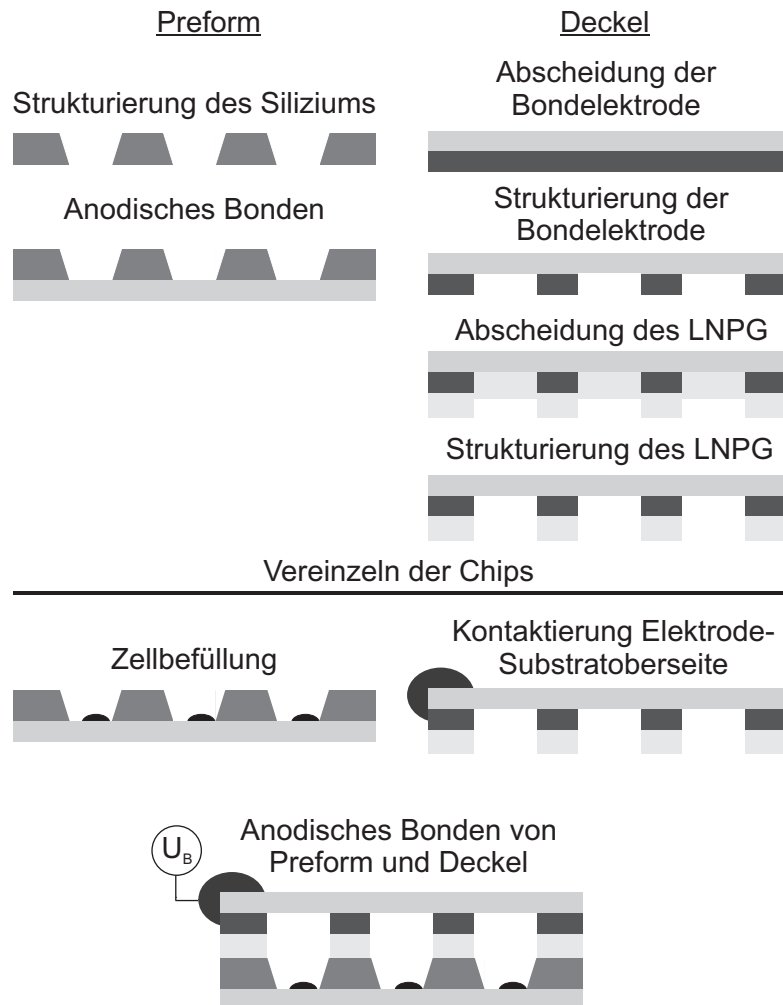


Abbildung 5.9.: Schematischer Prozesslauf der Fertigung von Alkalidampfzellen mittels Niedertemperatur - anodischem Bonden unter Nutzung von LNPG-Schichten.

Abbildung 5.10 stellt das Ergebnis der Untersuchung zur Hermetizität der Bondungen dar. Dargestellt ist der nach verschiedenen Zeitabständen gemessene Stickstoffdruck einer mit dem vorgestellten Verfahren hergestellten Cäsiumdampfzelle. Zwischen den einzelnen Messungen der Absorption im Ofen bei ca. 80 °C wurde die Probe unter Atmosphäre bei Raumtemperatur gelagert. Der Druck direkt im Anschluss an die Zersetzung betrug 35,6 mbar. Der zu Beginn der Zeitreihe er-

kennbare Anstieg des Druckes um maximal 0,1 mbar lässt Ausgasungen von der Zellwand vermuten. Die Genauigkeit in der Messung des Stickstoffdrucks wird durch die Bandbreite des verwendeten Lasers (ca. 2 MHz) sowie durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Drucks aus dem ermittelten Absorptionsspektrums begrenzt.

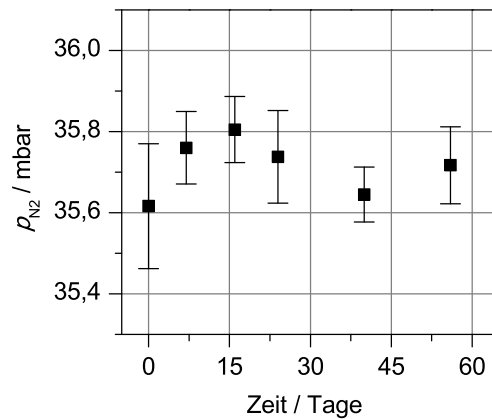


Abbildung 5.10.: Entwicklung des Puffergasdrucks über die Zeit in einer mittels Niedertemperaturbonden unter Nutzung von LNPG-Schichten hergestellten Cäsiumdampfzelle.

Grundsätzlich sind die Änderungen des Stickstoffdrucks über den betrachteten Zeitraum klein gegenüber der Ungenauigkeit der Messung. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Bondverbindung über den betrachteten Zeitraum von nahezu zwei Monaten hermetisch war.

## 5.4. Einordnung der Ergebnisse

Das vorgestellte Verfahren konnte die zu Beginn gestellten Forderungen erfüllen. Es erlaubt den hermetischen Verschluss der Cäsiumdampfzellen bei Raumtemperatur in Verbindung mit geringen Bondspannungen (ca. 100 V). Der Umgang mit dem für die Zellbefüllung genutztem Azid sowie weiteren Hintergrundgasen (*Backfilling*) während des anodischen Bondes ist somit ohne Limitierung möglich. Zudem eröffnet das Verfahren zusätzliche Möglichkeiten, wie beispielsweise den Einsatz organischer Wandbeschichtungen wie Paraffin [57] oder diversen Silanen

[59] als Antirelaxationsschicht. Diese sind nur bis 80 °C bzw. 160 bis 200 °C temperaturstabil, ermöglichen potentiell jedoch eine weitere Verbesserung der erreichbaren Messempfindlichkeit. Im Vergleich zu anderen, aktuell vorgestellten Ansätzen zum Verschluss von Alkalidampfzellen bei geringen Temperaturen [124, 127], stellt die Kombination der verwendeten Prozessparameter ein Alleinstellungsmerkmal dar.

Die Temperaturwechselbeständigkeit der Bondungen wurde bisher noch nicht tiefgehend quantifiziert. Jedoch konnten hergestellte Cäsiumdampfzellen mehrfach auf Temperaturen bis 120 °C geheizt werden, ohne daran Schaden zu nehmen. Die diesbezügliche Eignung des Verfahrens für den Einsatz bei der Herstellung und dem Betrieb von Cäsiumdampfzellen konnte somit erbracht werden.

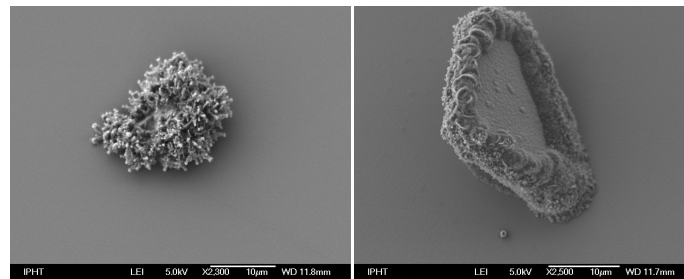


Abbildung 5.11.: REM-Aufnahmen von auf dem beschichteten Substrat während des Beschichtungsprozesses angelagerten Partikeln aus LNPG.

Als Beschränkung für die Prozessausbeute stellt sich bisher die Partikelbelastung der Substrate nach der Beschichtung dar. Diese ist zum einen durch den Standort der Beschichtungsanlage (außerhalb eines Reinraums), mehr jedoch der Generierung von Partikeln innerhalb der Anlage im Rahmen des Beschichtungsprozesses (siehe Abbildung 5.11). Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) konnte nachgewiesen werden, dass die chemische Zusammensetzung der Partikel dabei jener des verwendeten LNPG entspricht. Als Quelle dieser Partikel müssen somit Anbauteile (bspw. Schirmbleche) im Inneren des Vakuumrezipienten des Sputtersystems, welche im Rahmen des Abscheideprozesses ebenfalls beschichtet werden, oder eventuell auch das Target selbst gelten. Dies stellt momentan das größte Hindernis für das Erreichen einer höheren Ausbeute im Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen dar. Durch die angesprochenen Probleme liegt diese unter Anwendung des Niedertemperatur-

bondens momentan bei ca. 70 %.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup>Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte an Zellarrays der Typen DZ1 und DZ2. Als Bond-elektrode wurden Schichten aus aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) oder Indiumzinnoxid (ITO) mit Dicken um 500 nm verwendete. Diese Schichten bieten eine gute elektrische Leitfähigkeit ( $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) bei gleichzeitiger optischer Transparenz.

## 6. Passivierung der Zellinnenwand

Die in Kapitel 4 erwähnten Beobachtungen im Zusammenhang mit hohen Zelltemperaturen - Misserfolg beim Versuch der Pyrolyse des Azids an sich sowie das Verschwinden des Cäsiums bei Aufheizen der Zellen auf Temperaturen größer 300 °C im Anschluss zur Photolyse - ließen im Laufe der Entwicklungen die Frage nach dem Grund für diese aufkommen. Dies scheint insbesondere deshalb von gesteigertem Interesse zu sein, da moderne Entwicklungen im Einsatz vergleichbarer Zellen in der optischen Magnetometrie, beispielsweise durch den Betrieb der Zellen im LN- [18] oder SERF-Regime [16, 66], hin zu höheren Zelltemperaturen während des Einsatzes gehen.

Aus der Literatur bekannte Wechselwirkung zwischen Glas bzw. Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Alkalimetallen sind zum einen Diffusionsprozesse [141]. Die von Fishbein und Plummer [142] untersuchte Diffusion von Cäsiumionen durch dünne Schichten von Siliziumoxid konnte jedoch nur in Experimenten nachgewiesen werden, welche bei Temperaturen größer 700 °C durchgeführt wurden. Dies ist sehr viel höher als die für die vorliegende Arbeit relevanten Temperaturen. Eine weitere mögliche Erklärung für die Beobachtungen ist im stark reduzierenden Verhalten von Cäsium zu suchen. So wurde bereits in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts der Einfluss von als Gettermaterial verwendetem Cäsium auf das Glas von Bildaufnahmerröhren, so genannter Orthikone, in einem Temperaturbereich von 180 bis 260 °C untersucht [143]. Das dort beobachtete Verhalten wurde mit der Reduktion des im Glas enthaltenen Natriumoxids durch das Cäsium erklärt. Andere Publikationen berichten von der Reduktion von Siliziumoxid durch Alkalimetalle im Betrieb bestimmter Entladungslampen [144].

Möglichkeiten einer Passivierung des verwendeten Glases gegen den Einfluss des Cäsiums durch die Beschichtung mit oxidischen Materialien wurden erstmals durch Hirashima et al. [145, 146] vorgeschlagen. Die Eignung eines Materials zur Passivierung des Glases gegen den Cäsiumdampf wurde von der Änderung der frei-

en Enthalpie (im englischen Sprachraum häufig als Gibbs-Energie bezeichnet) des Stoffes bei der seiner Bildung (bzw. Oxidation), deshalb auch Bildungsenthalpie genannt, abhängig gemacht. Diese sollte, verglichen mit der Bildungsenthalpie des durch die angenommenen Reduktionsprozesse entstehenden Cäsiumoxids ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ), (betragsmäßig) möglichst groß sein. Tabelle 6.1 fasst die Bildungsenthalpien einiger Verbindungen zusammen, welche Bestandteil des bei der Zellherstellung verwendeten Borosilikatglases (rechte Spalte) sind und Verbindungen, die nach Hirashima et al.[146] für den Einsatz als Passivierungsschicht geeignet sind.

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der Bildungsenthalpie  $\Delta G$  von jeweils einem Mol für die Betrachtungen relevanter Oxide (bei 1013 mbar und 293 K).[147, 148]

Oxid	$\Delta G$ / kJ/mol	Oxid	$\Delta G$ / kJ/mol
$\text{TiO}_2$	-889,1	$\text{SiO}_2$	-856,7
$\text{ZrO}$	-1094,0	$\text{B}_2\text{O}_5$	-1181,1
$\text{MgO}$	-559,4	$\text{Na}_2\text{O}$	-376,6
$\text{CaO}$	-604,2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1576,5
$\text{Cs}_2\text{O}$	-326,6		

Vergleicht man die Werte von Cäsiumoxid mit den beiden oben als Reaktionspartner erwähnten möglichen Glasbestandteilen ( $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$ ) fällt auf, dass nach dem Ansatz der freien Enthalpie  $\text{Na}_2\text{O}$  als wahrscheinlichster Reaktionspartner gelten muss, da diese Verbindung die geringste Bildungsenthalpie aufweist. Besonders zum Einsatz als Passivierung geeignet wären demnach  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}$  sowie einige Bestandteile des Glases selbst wie beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$ . In diesem Abschnitt sollen Untersuchungen zur Passivierung der Innenwand von Cäsiumdampfzellen vorgestellt werden. Die für die Untersuchungen verwendeten Materialien wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Eine möglichst große Bildungsenthalpie,
- die Möglichkeit der Abscheidung mittels ALD (*atomic layer deposition*),
- ein gutes Transmissionsverhalten für die Wellenlänge der Cs D1-Linie.

Die Möglichkeit der Abscheidung der Passivierungsschichten mittels ALD erscheint attraktiv, da dieses Abscheideverfahrens die Herstellung obenflächenkonformer Schichten mit hoher Homogenität der Schichtdicke erlaubt. Dies ermöglicht die Passivierung der gesamten Zellinnenwand, einschließlich der senkrechten

Strukturoberflächen im Silizium. Durch den zyklischen Prozessablauf sind sehr geringe Schichtdicken, theoretisch im Bereich einzelner Atomlagen, einstellbar. Die hergestellten Schichten zeichnen sich außerdem durch eine geringe Dichte an Fehlstellen bzw. *Pinholes* aus. Die Transmission von Strahlung durch Schichten der Materialien bzw. durch mit diesen beschichteten Glassubstraten sollte möglichst hoch sein, um Signalverluste im Messbetrieb so gering wie möglich zu halten. Abbildung 6.1 fasst das für die gewählten Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in einem Wellenlängenbereich von 500 bis 1400 nm gemessene Transmissionsverhalten zusammen. Erkennbar ist, dass mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  beschichtete Glassubstrate im Vergleich zu unbeschichtetem Glas keine erkennbare Verringerung der Transmission bei 894,6 nm (Cs D1-Linie) aufweisen. Schichten aus  $\text{TiO}_2$  verringern die Transmission geringfügig um 2 % verglichen mit blankem Glas. Erklärbar ist das beobachtete Verhalten aufgrund der Unterschiede in der Brechzahlen der untersuchten Schichtmaterialien (siehe Tabelle 6.2) zu der Brechzahl des verwendeten Borosilikatglas von 1,47 [74].

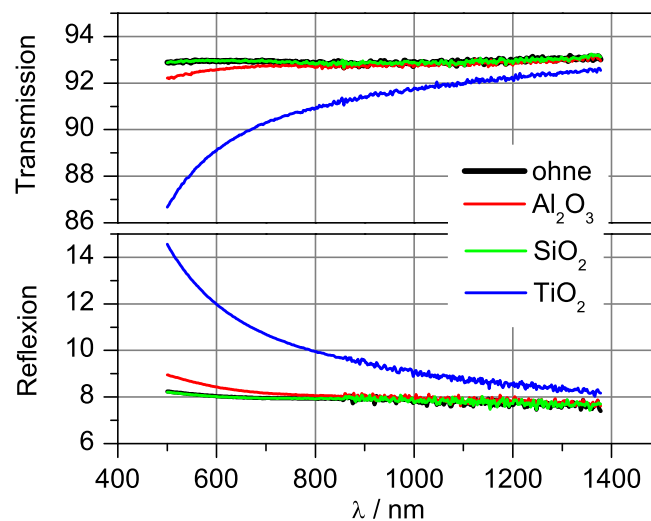


Abbildung 6.1.: Transmission und Reflexion von Substraten aus Borosilikatglas, unbeschichtet und jeweils beschichtet mit 22 nm, 21 nm und 20 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$ .

Auf die Eignung der Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  hinsichtlich ihrer Kompatibilität zum Herstellungsprozess der Cäsiumdampfzellen sowie ihr Passivierungsverhalten wird im folgenden Abschnitt eingegangen [99].



## 6.1. Herstellung innenwandbeschichteter Zellen

Die Herstellung der Zellen gleicht der in Abschnitt 3 erläuterten Methode. Einziger Unterschied hierzu bildet die zusätzliche Passivierung von Preform und oberem Glassubstrat mittels ALD (Schritt (4) in Abbildung 6.2).

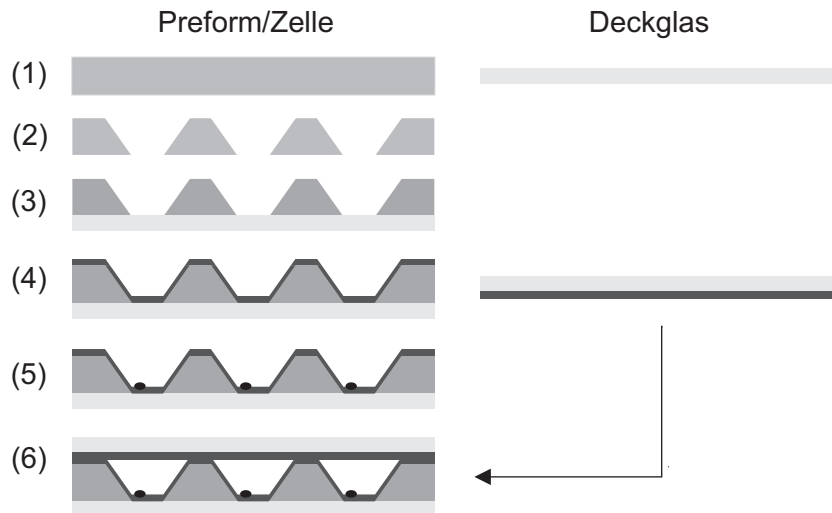


Abbildung 6.2.: Flowchart der Herstellung von innenwandbeschichteten Alkalidampfzellen vom Typ DZ1.

Die wichtigsten Parameter für diesen Beschichtungsschritt sind für die verwendeten Materialien in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Beschichtung wurde auf einem OpAl<sup>®</sup> System von Oxford Instruments durchgeführt. Im Rahmen dieses Prozessschrittes werden auch die zu bondenden Oberflächen der Substrate beschichtet (siehe Abbildung 6.2). Die Strukturierung der hergestellten Schichten mittels *Lift-Off* ist technologiebedingt nicht bzw. nur eingeschränkt möglich, da im Rahmen der ALD selbst Hinterschnitte konform überbeschichtet werden [149, 150]. Die Strukturierung der Schichten mittels trockener oder nasser Ätzprozesse ist ohne Beeinträchtigung bzw. Verschlechterung der für die Bondung entscheidenden Oberflächenrauheit des Substrats ebenfalls nicht möglich. Da aus der Literatur das anodische Bonden zwischen Glas und Silizium mit Zwischenschichten (z.B. aus Siliziumoxid und -nitrid) jedoch bekannt ist [79, 151], sollte dieser Ansatz auch für die hier verwendeten Schichten verfolgt werden. Ein großer Vorteil hiervon ist, dass die gesamte Zellinnenwand lückenlos, ohne durch Fehljustage entstehende Versätze, passiviert wird.

Tabelle 6.2.: Prozessdaten für die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  mittels ALD.

Material	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Präkursor 1	TMA <sup>1</sup>	3DMAS <sup>2</sup>	TISOP <sup>3</sup>
Präkursor 2	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$
Prozesstemp. / °C	120	120	120
Rate / Å/Zyklus	1,55	1,26	1,45
$n$ (bei 633 nm)	1,57	1,45	2,29

1 Trimethylaluminium

2 Tris(dimethylamino)silan

3 Titanisopropoxid

Um eine hohe Qualität der Bondung zu gewährleisten, muss die Oberflächenrauheit der beschichteten Substrate möglichst gering sein [73, 125, 152]. Die Überprüfung der Oberflächenrauheit erfolgte mittels Rasterkraftmikroskop (AFM: *atomic force microscope*). Vermessen wurde jeweils ein Ausschnitt der Substratoberfläche von ca.  $2000\text{ }\mu\text{m}^2$ . Die für mit je ca. 20 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  beschichtetem Silizium ermittelten Werte lagen bei 6,4 nm, 8,2 nm bzw. 7,8 nm  $R_t$ <sup>1</sup>. Diese Werte sind gegenüber blankem Silizium mit  $R_t = 6\text{ }\mu\text{m}$  nur leicht erhöht und sollten die Anforderung bezogen auf die Oberflächenqualität beim anodischen Bonden erfüllen. Bei Bondversuchen mit den beschichteten Proben zeigte sich jedoch, dass das Überbonden von Zwischenschichten aus  $\text{TiO}_2$  unter denen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bondparametern ( $U = 1\text{ kV}$ ,  $T = 280\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht möglich ist. Im Gegensatz zu mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  beschichteten Proben entstanden hier keine durchgängigen Bondungen zwischen den Substraten. Dies verhinderte die Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Passivierung der Zellinnenwand.

Alle im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Zellen wurden mit identischen Mengen an Cäsiumazid befüllt. Der ermittelte Stickstoffdruck lag in einem Bereich zwischen 190 bis 220 mbar. Die hieraus errechnete Anzahl bei der Photolyse maximal freigesetzter Cäsiumatome beträgt ca.  $5 \cdot 10^{16}$  Atome.

<sup>1</sup>Der Rauheitswert  $R_t$  ist definiert als Differenz zwischen maximaler und minimaler Profilhöhe des vermessenen Bereichs.

## 6.2. Charakterisierung der Passivierungseigenschaften

Die Quantifizierung der Passivierung erfolgte mittels Absorptionsspektroskopie. Der erforderliche Messaufbau ist in Abschnitt 4.1.1 näher beschrieben und in Abbildung 4.2 dargestellt. Für die Messung wurde die Frequenz des Lasers fest auf den Hyperfeinübergang  $F = 4 \rightarrow F' = 3$  der Cs D1-Linie eingestellt. Die Ausgangsleistung des Lasers beträgt 0,1 mW. Um die Reaktivität des Cäsiums zu erhöhen, wurden die Proben für die Dauer der Messung auf Temperaturen über 200 °C aufgeheizt.

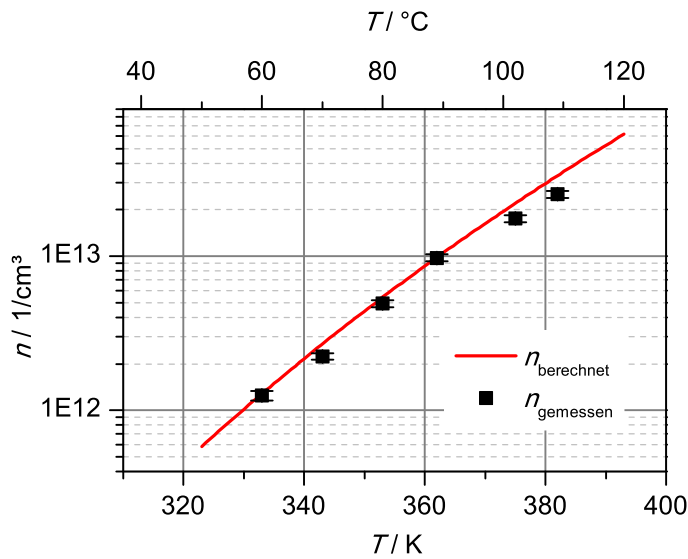


Abbildung 6.3.: Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Teilchendichte in einer Cäsiumzelle.

Messwert ist die durch die zu charakterisierende Zelle transmittierte Intensität  $I_T$ , welche durch eine Photodiode detektiert wird. Aus dieser können optische Dichte  $OD$  sowie die Teilchendichte  $n$  der Cäsiumatome in der Zelle bestimmt werden. Abbildung 6.3 stellt die aus Gleichung 2.32 berechnete gesättigte Teilchendichte in Abhängigkeit von der Temperatur dar und vergleicht diese mit der Teilchendichte, welche aus der Messung von  $I_T$  und mit Hilfe von Gleichung 2.3 bestimmt werden kann. Die Grundlagen zur notwendigen Bestimmung des Absorptionsquerschnittes  $\sigma(\nu)$  sind in Abschnitt 2.2 gegeben. Für den dargestellten Fall einer Alkalidampfzelle mit einem Stickstoffdruck von  $p_{N_2} = 200$  mbar ergibt

sich  $\sigma(\nu_0) = 1,87 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ . Das Diagramm verdeutlicht die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, woraus sich eine große Genauigkeit der Messung ableiten lässt.

Um die Passivierung durch Schichten eines gewählten Materials einordnen zu können, ist eine damit in Verbindung stehende (Mess-)Größe notwendig. Diese Größe ist aus Langzeitabsorptionsmessungen bei erhöhter Zelltemperatur bestimmt worden. Abbildung 6.4 zeigt a) den dargestellten Verlauf des Messsignals der Photodiode bzw. c) den daraus ermittelten Verlauf von optischer Dichte  $OD$  und Teilchendichte  $n$  über die Messzeit für eine Zelle ohne Passivierung der Innenwand. Betrachtet man den Verlauf des Photodiodensignals, sind 3 Abschnitte erkennbar. In Abschnitt (I) ist keine durch die Zelle transmittierte Intensität messbar. Es gilt somit  $I_T = 0$ , die einfallende Laserstrahlung wird komplett durch das Cäsium in der Zelle absorbiert. Für diesen Fall mit  $OD \gg 1$  wird das Medium (also der Cäsiumdampf) als „optisch dick“ bezeichnet. Hier können weder  $OD$  und  $n$ , noch deren zeitliche Änderung aus der Messung ermittelt werden. Im letzten Abschnitt (III) wird die gesamte einfallende Laserstrahlung  $I_0$  durch die Zelle transmittiert. Es findet keine Absorption mehr durch Cäsium innerhalb der Zelle statt. Den Übergangsbereich von  $I_T = 0$  (I) zu  $I_T = I_0$  (III) bildet Abschnitt (II). In diesem Abschnitt des Messsignals verringert sich  $OD$  so weit, dass  $OD \leq 1$  gilt. Durch das nun als „optisch dünn“ bezeichnet Medium gelangt ein Teil der Laserstrahlung zur Photodiode und erzeugt hier ein Signal. Der aus dem Signalverlauf ermittelte Abfall der Teilchendichte  $n$  zeigt einen exponentiellen Verlauf. Die Zeitkonstante  $\tau$  der Exponentialfunktion ist charakteristisch für deren Verlauf. Erklären kann man dieses Verhalten damit, dass es, bezogen auf die Messzeit, durch eine noch zu bestimmende chemische Reaktion (oder andere Wechselwirkung) zu einer Abnahme der Anzahl ungebundener Cäsiumatomen innerhalb der Zelle kommt. Während dies in Abschnitt (I) nicht detektierbar ist, kann in Abschnitt (II) die Geschwindigkeit dieses Vorgangs durch die Zeitkonstante des Abfalls der Teilchendichte  $n$  quantifiziert werden. Die Zeitkonstante  $\tau$  stellt somit die Größe dar, mit welcher eine Passivierung der Zellinnenwand durch die erwähnten Schichten bewertet werden kann.

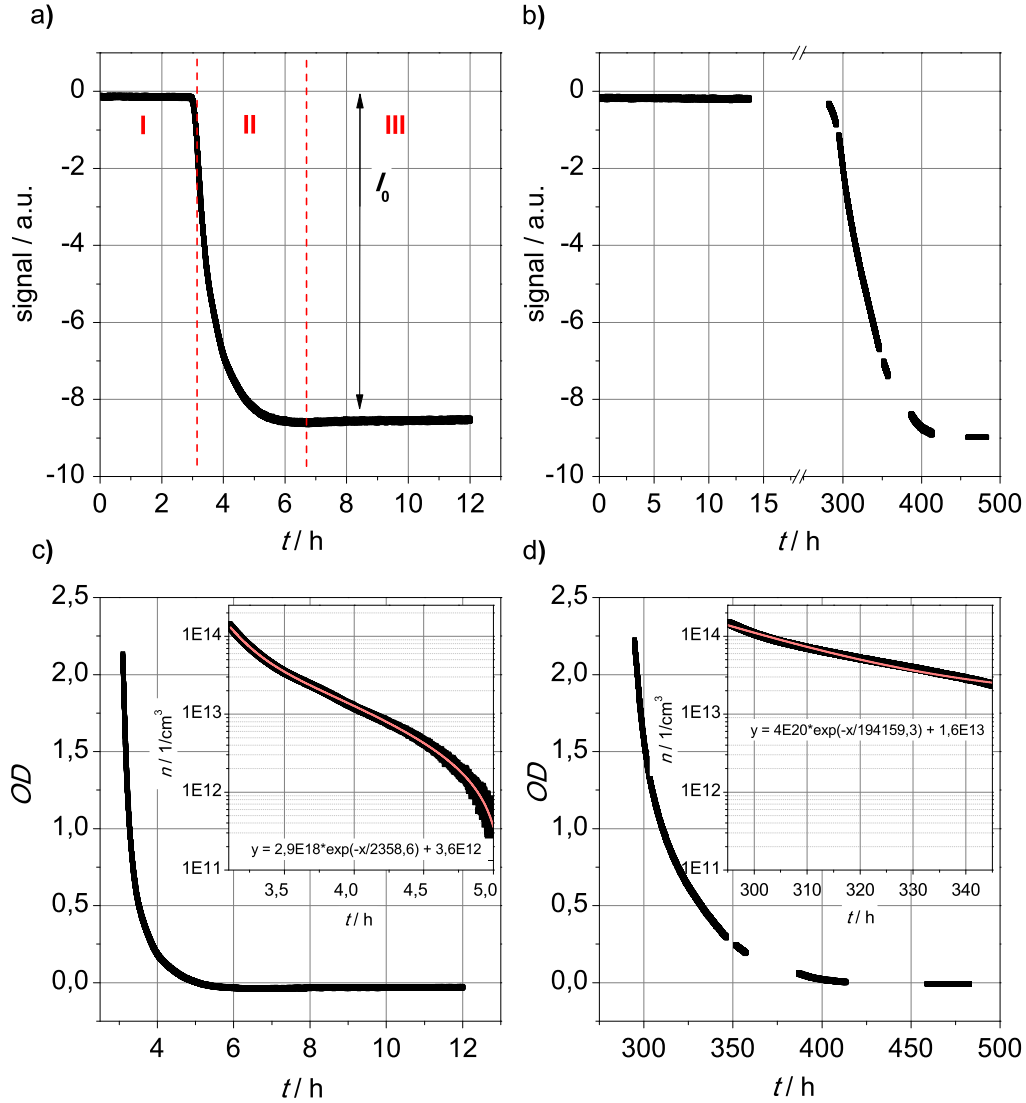


Abbildung 6.4.: Ergebnis einer Absorptionsmessung zur Bestimmung der Lebensdauer für jeweils eine Probe mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung bei einer Temperatur von 278 °C. Der Verlauf des Messsignals der Photodiode ist dargestellt in a) für eine Probe ohne Passivierung und b) für eine Probe mit einer Passivierung durch 22 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die daraus ermittelten Verläufe der optischen Dichte  $OD$  sowie der Teilchendichte  $n$  (Insets) sind dargestellt in c) und d). Der für die Teilchendichte hellrot eingezeichnete Verlauf entspricht dem exponentiellen Fit mit  $e^{t/\tau}$ .

### 6.3. Resultate

Vergleicht man die in Abbildung 6.4 dargestellten Verläufe von Messsignal und Teilchendichte für jeweils eine Zelle ohne Passivierungsschicht (a) und c)) und mit Passivierungsschicht von 22 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) und d))<sup>2</sup> sind starke Unterschiede erkennbar. Die ermittelten Zeitkonstanten betragen  $\tau \approx 2400$  s für die unbeschichtete Zelle und  $\tau \approx 20\,000$  s für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtete Zelle.

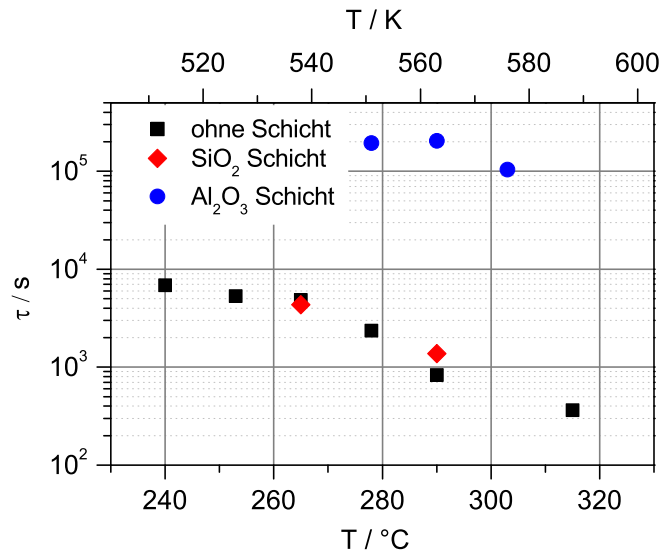


Abbildung 6.5.: Die aus dem Abfall der Teilchendichte ermittelte Zeitkonstante  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temperatur während der Messung für Proben ohne sowie mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Passivierung.

Eine Zusammenfassung der ermittelten Zeitkonstanten für Zellen ohne Innenwandbeschichtung sowie für Zellen mit Innenwandbeschichtungen aus ca. 20 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Gut erkennbar ist die Verringerung der Zeitkonstante mit steigender Temperatur, leicht zu erklären mit dem allgemeinen Anstieg der Reaktivität. Vergleicht man die ermittelten Werte für Zellen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung mit denen von unbeschichteten Zellen ist eine Steigerung der Zeitkonstanten (und somit auch der Zelllebensdauer) um Faktor  $\approx 100$  erkennbar. Dies spricht für die Eignung dieser Schichten zur Passivierung der Zellwände gegen den Einfluss des Cäsiums. Weitere Untersuchungen bezüglich der Passivierung mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen sich im Besonderen auf die notwendige

<sup>2</sup>Die Messung der beschichteten Variante wurde aufgrund ihrer Dauer nur in Teilen aufgenommen.

Schichtdicke für das Erreichen der bestmöglichen Passivierung. Eine Minimierung der Schichtdicke ist insbesondere für Reproduzierbarkeit und Ergebnis des anodischen Bondens von Interesse. Bezogen auf die Qualität<sup>3</sup> der Bondung muss gelten, je geringer die Schichtdicke des verwendeten Materials, desto besser das Bondergebnis [79]. Die Ursache hierfür ist im Verfahrensprinzip zu suchen (siehe Abschnitt 2.5). Die in unserem Fall aufgetragene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erhöht den Abstand zwischen den Ladungszonen im Glas bzw. Silizium, wodurch sich die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Glas sowie dem Silizium verringern. Dies hat eine Verlangsamung bzw. Verschlechterung des Bondprozesses zur Folge, ausdrückend in der vermehrten Entstehung von Fehlstellen bzw. *Voids* im Bondbereich. Um einen Kompromiss zwischen Passivierung und Prozesssicherheit zu finden, wurden Proben mit unterschiedlicher Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hergestellt und entsprechend charakterisiert. Die in Abbildung 6.6 dargestellten Ergebnisse weisen eine in etwa identische Passivierung ab einer Schichtdicke von 6 nm auf.

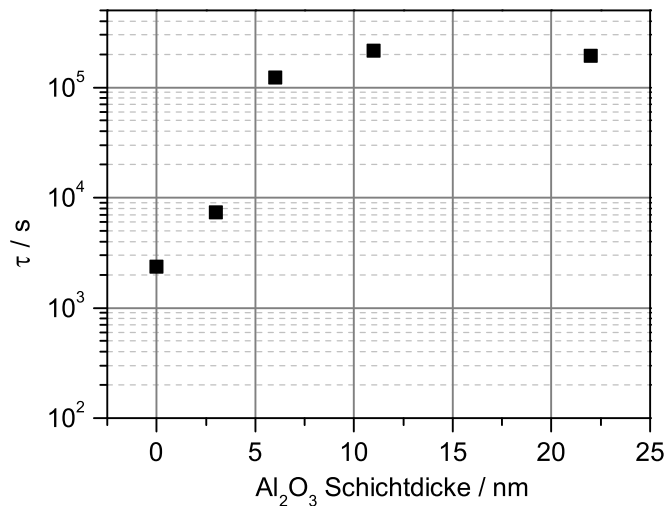


Abbildung 6.6.: Abhängigkeit der Zeitkonstante  $\tau$  von der Schichtdicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung. Vermessen wurden Proben ohne Passivierung sowie mit 3, 6, 11 und 22 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierungsschichten bei einer Temperatur von 278 °C.

Im Vergleich zur unbeschichteten Probe (0 nm Schichtdicke) ergibt sich eine Vergrößerung der Zeitkonstante um Faktor 80-100. Im Gegensatz hierzu weist die

<sup>3</sup>Dieser Begriff umfasst die Festigkeit der Verbindung sowie das Auftreten bzw. Vermeiden großflächiger Defekte.

Probe mit einer 3 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung eine vergleichsweise geringe Erhöhung der Lebensdauer um Faktor 3,1.

Die neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersuchten  $\text{SiO}_2$ -Schichten für die Passivierung zeigten keinerlei Verbesserung der Zellebensdauer. So liegen die für Zellen mit 21 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Passivierungsschichten ermittelten Zeitkonstanten mit  $\approx 4300$  s und  $\approx 1400$  s bei 265 °C bzw. 290 °C in etwa im Bereich der für Zellen ohne Passivierung ermittelten Werte von  $\approx 4800$  s bzw.  $\approx 850$  s.

### 6.4. Einordnung der Ergebnisse

Vergleicht man die Messungen für Zellen mit Innenwandbeschichtungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , kann man dem letztgenannten Material die Eignung zur Passivierung der Zellwand gegen den Einfluss von Cäsium absprechen. Im Gegensatz dazu ist ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die Passivierung der Zellinnenwände sehr gut geeignet. Die minimale Schichtdicke zum Erreichen eines optimalen Schutzes und somit der maximalen Lebensdauer liegt bei 6 nm. Diese Beobachtung entspricht den in anderen Quellen [153–156] erwähnten notwendigen Schichtdicken zur Passivierung von Oberflächen mittels Schichten aus ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber Umwelteinflüssen, z.B. gegenüber Wasser und Luftsauerstoff. Danach liegt die minimale Dicke der ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung in einem Bereich von 3,5 bis 10 nm.<sup>4</sup>

Aus den Betrachtungen bzw. ermittelten Ergebnissen für die  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung können Schlüsse auf den Mechanismus gezogen werden, welche zum Verschwinden des elementaren Cäsiums führen. Durch die oben beschriebene Methode der Zellherstellung (und -Passivierung) werden die Innenwände der Zellen vollständig mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht abgedeckt. Als Ursache für das Verschwinden des Cäsiums in diesen Zellen kann somit nur eine Wechselwirkung mit dem Siliziumoxid, am wahrscheinlichsten eine Redoxreaktion, sein. Da das für die Zellherstellung verwendete Borosilikatglas selbst zu 81 % aus  $\text{SiO}_2$  besteht [74], wird diese Annahme durch die Bestimmung nahezu identischer Zeitkonstanten des Abfalls der Cäsium-Teilchendichte bei Zellen mit und ohne Innenwandbeschichtung aus  $\text{SiO}_2$  weiter bestätigt. Ein Einfluss der anfangs erwähnten Reduktion von  $\text{Na}_2\text{O}$  durch

---

<sup>4</sup>Die minimale Dicke ist außerdem abhängig von den gewählten Prozessparametern. Allgemein kann davon ausgegangen, dass die Eignung der Schicht als Passivierung mit steigender Prozesstemperatur bei der Schichtabscheidung zunimmt (und somit die minimale Schichtdicke abnimmt).



das Cäsium kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Da der Anteil von  $\text{Na}_2\text{O}$  im verwendeten Glas bei vergleichsweise geringen 4% liegt, besteht die Möglichkeit, dass dieser Effekt durch die Wechselwirkung mit dem  $\text{SiO}_2$  des Glases überdeckt wird.

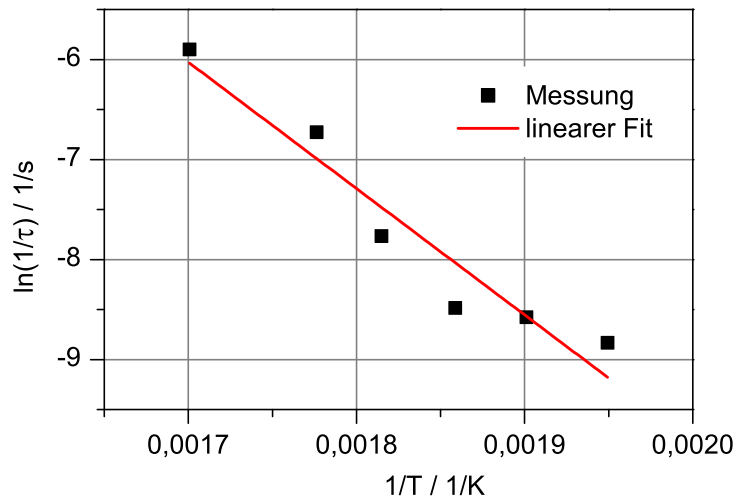


Abbildung 6.7.: Arrheniusplot für die Reaktion von Cäsium mit  $\text{SiO}_2$ .

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  der vermuteten Wechselwirkung bzw. Reaktion kann aus einem Arrheniusplot ermittelt werden. Dieser kann aus den in Abbildung 6.5 dargestellten Werten unter den Annahmen entwickelt werden, dass

- es sich um eine (Redox-)Reaktion zwischen Cäsium und Siliziumdioxid handelt, ohne weitere Reaktionsedukte bzw. Zwischenprodukte,
- es sich um eine Reaktion (pseudo-) erster Ordnung handelt, d.h. eines der beiden Edukte der Reaktion (im vorliegenden Fall  $\text{SiO}_2$ ) ist im Überfluss vorhanden. Die Konzentration nimmt, bezogen auf die Anfangskonzentration, über die Reaktionszeit nur unmerklich ab.

Der Arrheniusplot (siehe Abbildung 6.7) ist dann die gegen den Kehrwert der Temperatur  $T$  logarithmisch aufgetragene Geschwindigkeitskonstante  $k = 1/\tau$ . In dieser Darstellungsweise ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der beiden Größen voneinander. Der Anstieg der gefitteten Gerade ist  $m = -\frac{E_A}{R}$ , mit der universellen Gaskonstante  $R$ . Die Aktivierungsenergie der Reaktion kann somit aus dem

Arrheniusplot ermittelt werden als  $E_A = 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Andere Angaben für die Aktivierungsenergie der Reaktion von Cäsium mit  $\text{SiO}_2$  sind dem Autor bisher nicht bekannt. Allgemein gilt jedoch, dass dieser Wert gut mit von anderen Redoxreaktionen publizierten Werten übereinstimmt. So sind Angaben zwischen 30 und  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  [157] bzw. 48 und  $96 \text{ kJ mol}^{-1}$  [158] bekannt. Neben Arbeiten, welche sich mit der Adsorption von Cäsiumatomen auf Glasoberflächen beschäftigen, sind dem Autor keine weiteren Veröffentlichungen hinsichtlich der Wechselwirkung von Cäsium mit Glas bekannt. Für die von Bouchiat et al.[144] veröffentlichten Ergebnisse für die Aktivierungsenergie der Adsorption des Cs auf Oberflächen aus diversen Gläsern (Suprasil, Pyrex) und Saphir wurden die Untersuchungen bei Temperaturen  $< 180^\circ\text{C}$  sowie kurzer Messdauer vorgenommen. In diesem Fall konnte durch in situ Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Glasoberfläche eine Aktivierungsenergie für die Adsorption von  $E_A = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt werden. Dies schließt jedoch, insbesondere aufgrund der geringen Messdauer und Temperatur, die im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesene Wechselwirkung nicht aus. Anderweitig durchgeführte Untersuchungen hinsichtlich der Degradation der Alkalidampfzellen bezogen sich hauptsächlich auf Veränderungen des Puffergasdruckes, beispielsweise durch Permeation von Gas durch das Glas.[159] Dieser Effekt kann, aufgrund seiner geringen Geschwindigkeit, im vorliegenden Fall jedoch keinerlei Einfluss auf die Messung ausgeübt haben.

## 7. Magnetfeldempfindlichkeit der hergestellten Cäsiumdampfzellen

Wichtigste Gütezahl einer Magnetfeldmessung ist die erreichbare schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit  $\delta B_{\text{shot}}$  (siehe Abschnitt 2.4.2). Diese ist, außer von der verwendeten Alkalidampfzelle an sich, auch vom angewandten Arbeitsregime (SERF-, LN-, Normalregime), von der verwendeten Messmethode ( $M_x$  oder  $M_z$ ) sowie Messbedingungen, wie beispielsweise der Temperatur, abhängig. Zur einfacheren Einordnung der hier ermittelten Werte sind alle hier vorgestellten Ergebnisse im Normalregime unter Anwendung der  $M_x$ -Methode ermittelt worden.

### 7.1. Bestimmung der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit

Die Bestimmung der Messempfindlichkeit einzelner Zellen erfolgte mit dem in Abbildung 7.1 dargestellten Messaufbau. Strahlung eines DFB-Lasers (Cs D1-Linie, Übergang  $F = 4 \rightarrow F' = 3$ ,  $\Delta\nu < 5$  MHz) wird nach dem Durchgang durch zwei zueinander rotierbare Polarisatoren in eine Multimodefaser eingekoppelt. Die Stellung der Polarisatoren bestimmt die in die Faser eingekoppelte Leistung. Strahlung eines weiterer Diodenlaser mit  $\lambda = 808$  nm dient, mittels einer weiteren Multimodefaser herangeführt, zum Heizen der Messzelle.<sup>1</sup> Über die Fasern gelangt die Strahlung in eine Schirmtonne aus drei Lagen  $\mu$ -Metall, welche das äußere Magnetfeld in alle Raumrichtungen um mindestens Faktor 1000 verringert. Ein System aus Helmholtzspulen in der Tonne ermöglicht es ein definiertes statisches Magnetfeld  $B_0$  zu erzeugen, welches in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Strahlengang

---

<sup>1</sup>In ersten Versuchen wurden die Zellen mittels eines nichtmagnetischen, elektrischen Ofens in der Tonne geheizt. Durch die hohe Wärmekapazität des Ofens konnte der Messbetrieb zyklisch, also heizend und messend abwechselnd, erfolgen.

des Pumplasers orientiert ist.

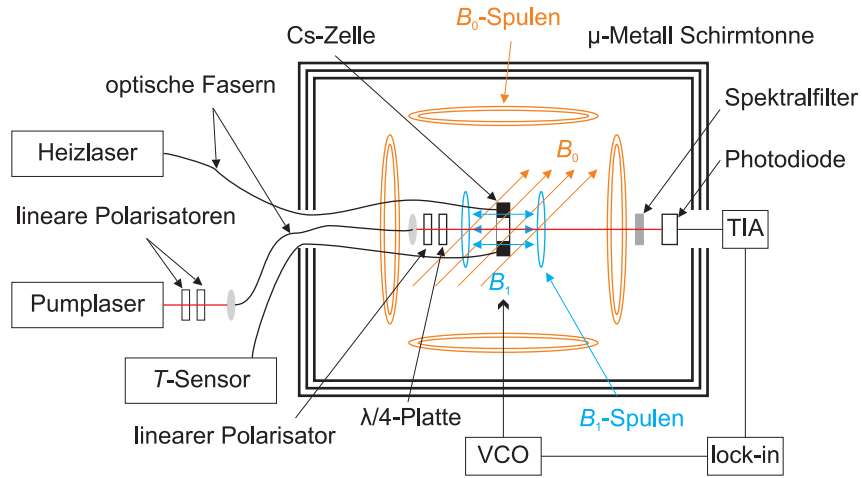


Abbildung 7.1.: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Magnetfeldempfindlichkeit.

Nach Auskopplung der Pumpstrahlung aus der Faser durchläuft der Strahl nacheinander einen linearen Polarisator, ein  $\lambda/4$ -Plättchen, die Messzelle sowie einen Spektralfilter, bevor die Strahlung zu einer Photodiode gelangt. Polarisator und  $\lambda/4$ -Plättchen dienen dazu, die Pumpstrahlung zirkular zu polarisieren. Die Photodiode detektiert die durch die Cäsiumzelle transmittierte Leistung. Diese stellt im Regelkreis die Regelgröße dar. Um störende Einflüsse des Heizlasers während der Messung zu vermeiden, befindet sich direkt vor der Photodiode der Spektralfilter, welcher die Detektion gestreuter Strahlung des Heizlasers verhindert. Das Signal der Photodiode wird durch einen Transimpedanzverstärker (TIA) verstärkt und mittels Lock-in-Verstärker ausgelesen. Der spannungsgesteuerte Oszillator (VCO: *voltage-controlled oscillator*) stellt das Modulationssignal der  $B_1$ -Spulen sowie die Referenz für den Lock-in-Verstärker bereit. Die schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit  $\delta B_{\text{shot}}$  der Zelle bei den eingestellten Parametern ergibt sich dann aus dem Messsignal über Gleichung 2.30.

Die im Rahmen einer solchen Charakterisierung variierten Einflussgrößen sind die Temperatur  $T$  der Zelle, die zum optischen Pumpen verwendete Laserleistung  $P_{\text{Pump}}$  sowie die Stärke des  $B_1$ -Feldes. Das Ergebnis einer solchen Charakterisierung ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Erkennbar ist die schrotrauschbegrenzte Magnetfeldempfindlichkeit der Zelle in Abhängigkeit dieser beiden Parameter bei einer festen Temperatur. Im betrachteten Fall liegt die für diese Zelle ermittelte

beste schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit bei ca.  $5,2 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  für  $B_1 = 40 \text{ nT}$  und  $P_{\text{Pump}} = 0,29 \text{ mW}$ .

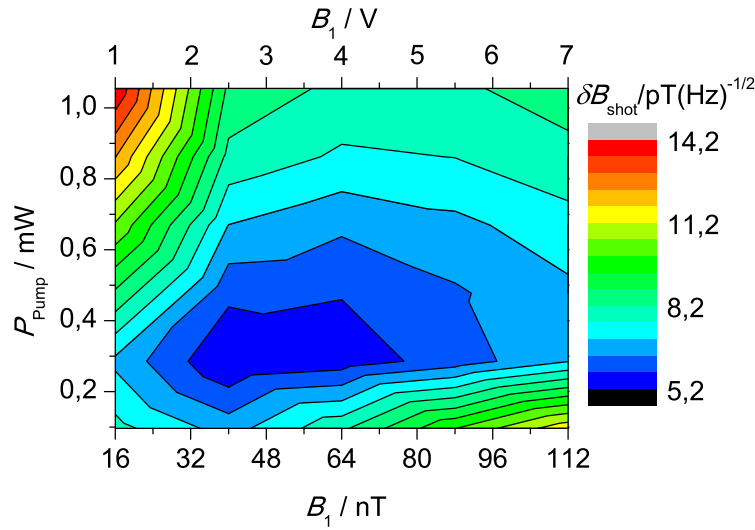


Abbildung 7.2.: Bei  $B_0 = 5 \text{ } \mu\text{T}$  und  $T = 86 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessene schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit einer Zelle ( $p_{\text{N}_2} = 67 \text{ mbar}$ ) vom Typ DZ1 in Abhängigkeit von der  $B_1$ -Feldstärke und Leistung des Pumplasers  $P_{\text{Pump}}$ .

## 7.2. Resultate

Im Folgenden soll ein Überblick über die mit den hergestellten Zellen erreichbaren schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeiten gegeben werden. Zur Deutung dieser Ergebnisse soll die transversale Relaxationsrate  $\Gamma_2 = \frac{1}{T_2}$  herangezogen werden, welche aus der im Zuge einer jeden Messung automatisch protokollierten Breite des magnetischen Resonanzsignals  $\nu_{\text{FWHM}}$  ermittelt werden kann (siehe Abbildung 7.3) [160].  $\Gamma_2$  entspricht, alle in Abschnitt 2.4.4 vorgestellten Teilraten für die unterschiedlichen Relaxationmechanismen umfassend, der halben Breite (HWHM) des magnetischen Resonanzsignals. Es ergibt sich somit folgende Abhängigkeit

$$\nu_{\text{HWHM}} = \frac{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}{2\pi} = \frac{\Gamma_2}{2\pi}. \quad (7.1)$$

Um die entsprechenden intrinsischen Raten zu ermitteln, mussten die Einflüsse des Pumplasers (bzw. der zum Pumpen verwendeten Strahlung) und des  $B_1$ -Feldes

auf die ermittelten Raten bestimmt bzw. eliminiert werden. Hierzu wurden die Messungen bei sehr kleinen  $B_1$ -Feldstärken durchgeführt und die Leistung des Pumplasers im Anschluss gegen 0 extrapoliert [93].

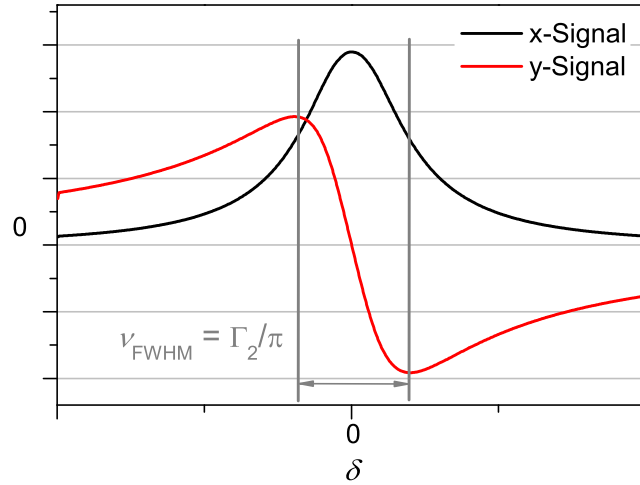


Abbildung 7.3.: Bestimmung der magnetischen Resonanzbreite  $\nu_{\text{FWHM}}$  aus dem Resonanzsignal.

### 7.2.1. Einfluss der Zellgeometrie

Der Einfluss der Zellgeometrie ist anhand der in Abbildung 7.4 dargestellten Ergebnisse gut erkennbar. Dargestellt sind die für verschiedene Temperaturen ermittelten besten Empfindlichkeiten, für je eine Zelle vom Typ DZ1 und eine vom Typ DZ5 (siehe Abschnitt 3, Abbildung 3.2). Deutlich sichtbar ist die Steigerung der Empfindlichkeit mit ansteigender Temperatur (beispielhaft für DZ5 eingezeichnet als Bereich I). Diese Verbesserung kann mit dem Anstieg der Teilchendichte der Cäsiumatome erklärt werden (siehe Gleichung 2.29). Im sich daran anschließenden Bereich II verringert sich die Empfindlichkeit, da hier temperaturabhängige Relaxationsprozesse, insbesondere die Relaxation durch Spinaustausch (SE), verstärkt Einfluss auf die transversale Relaxationsrate  $\Gamma_2$  (bzw. Relaxationszeit  $T_2$ ) haben. Näher eingegangen soll nun auf die Steigerung der Empfindlichkeit beim Übergang von Zellen mit der Geometrie Typ DZ1 auf die Zellgeometrie DZ5. Erkennbar ist im dargestellten Fall die Steigerung der erreichbaren Empfindlichkeit

um etwa eine Größenordnung.

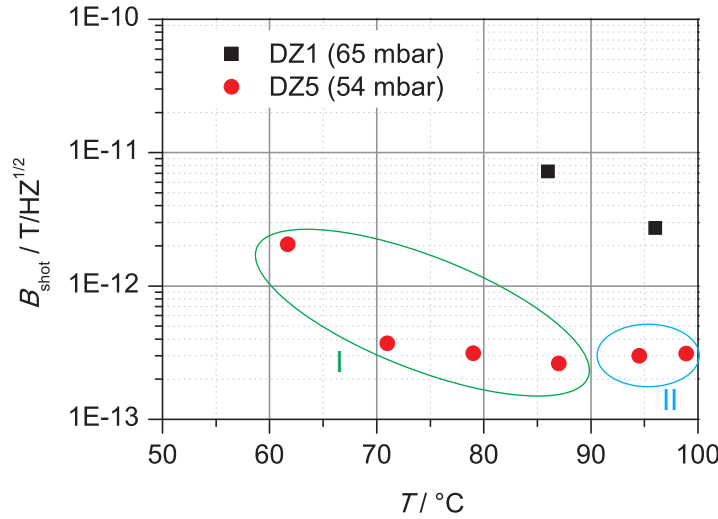


Abbildung 7.4.: Vergleich der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit einer Zelle des Typs DZ1 mit einer Zelle des Typs DZ5.

So liegt diese für Zellen des Typs DZ1 bei  $96^\circ\text{C}$  etwa bei  $2,8 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ , für Zellen des Typs DZ5 bei  $94,5^\circ\text{C}$  etwa bei  $300 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Die Ursache für diesen Unterschied ist nach Gleichung 2.29 zum einen im unterschiedlichen Volumen der Zellen zu finden. Dieses beträgt für DZ1 ca.  $9 \text{ mm}^3$ , für DZ5 ca.  $50 \text{ mm}^3$ . Da die Empfindlichkeit des Sensors mit der Wurzel des Zellvolumens skaliert, kann hiermit eine Verbesserung um Faktor  $\sim 2,4$  erklärt werden. Ein weitere Ursache für die Empfindlichkeitsverbesserung ergibt sich bei der genaueren Betrachtung der intrinsischen Relaxationsraten, dargestellt in Abbildung 7.5. Zu erkennen sind die nach den Grundlagen in Abschnitt 2.4.4 für die charakterisierten Zellen vom Typ DZ1 (a)) und DZ5 (b)) berechneten transversalen Relaxationsraten  $\Gamma_2$  sowie die darin enthaltenen Teilraten  $R$  der relevanten Relaxationsmechanismen. Die hierfür benötigten Wirkungsquerschnitte  $\sigma$ , die Diffusionskonstante  $D_0$  sowie die Dichteparameter  $A$  und  $B$  sind im Anhang A1 zusammengefasst.

Der für die Berechnung von  $R_{\text{SD}}$  und  $R_{\text{PG}}$  benötigte *nuclear slowing down factor*  $q$  ist als 1 angenommen, da im vorliegenden Fall kein Spintemperatur-Gleichgewicht vorliegt. Hierfür müsste die Spinaustauschrate  $R_{\text{SE}}$  groß gegenüber der Summe aus den anderen Relaxationsraten und der Pumprate sein. Es sollte also  $R_{\text{SE}} \gg (R_{\text{PG}} + R_{\text{SD}} + R_{\text{Wand}} + \Gamma_{\text{P}})$  gelten. Dies gilt, insbesondere für Temperaturen

kleiner 100 °C, für die betrachteten Zellen nicht (siehe Abbildung 7.5). Hinsichtlich der Einzelraten bestehen zwischen den Zellen bei Spinaustausch (blau) und Spinzerstörung (grün) keinerlei Unterschiede.

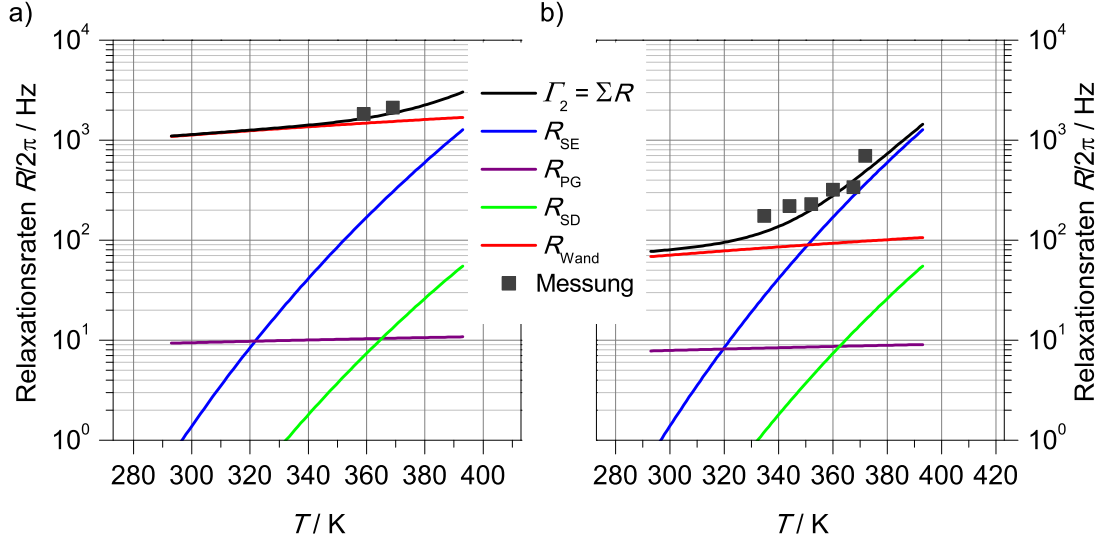


Abbildung 7.5.: Vergleich der (nach Gl. 2.35, 2.40, 2.41) berechneten Einzelraten der unterschiedlichen Relaxationsmechanismen  $R$  sowie der daraus berechneten transversalen Relaxationsrate  $\Gamma_2$  mit den aus Messungen ermittelten Werten für eine Zelle vom a) Typ DZ1 (65 mbar) sowie b) Typ DZ5 (54 mbar).

Beide Raten sind unabhängig von Zellgeometrie und Puffergasdruck. Die Raten  $R_{PG}$  (lila) unterscheiden sich geringfügig aufgrund des Unterschieds im Stickstoffdruck der betrachteten Zellen (DZ1 mit 65 mbar, DZ5 mit 54 mbar). Der größte Unterschied ergibt sich bei der Betrachtung von der Relaxationsrate aufgrund von Zusammenstößen der Cäsiumatome mit der Zellwand  $R_{Wand}$  (rot). Für den Zelltyp DZ5 errechnet sich diese nach Gleichung 2.40 mit dem Geometriefaktor  $\left[\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{r}\right)^2\right]$ , mit der lateralen Ausdehnung der Zelle  $r = 2$  mm und der Ausdehnung in Strahlrichtung  $l = 4$  mm. Während beim Layout DZ1 die laterale Ausdehnung identisch derer von DZ5 ist, beträgt die Ausdehnung in Strahlrichtung hier nur 500  $\mu\text{m}$ . Somit gilt hier  $l \gg r$ , wodurch der Geometriefaktor zu  $\left(\frac{\pi}{l}\right)^2$  vereinfacht werden kann.<sup>2</sup> Es ergibt sich somit für Zellen des Typs DZ1 eine dominante Wirkung der Relaxation durch Zusammenstöße mit der Zellwand bei

<sup>2</sup>Die Geometriefaktoren lassen sich durch die Lösung der Diffusionsgleichung ermitteln.



Temperaturen kleiner 100 °C aufgrund ihrer geringen Ausdehnung in Strahlrichtung. Bei höheren Temperaturen gewinnt die Relaxation durch Spinaustausch mehr und mehr an Bedeutung. Die Zelle des Typs DZ5 weist hingegen, aufgrund der verbesserten Zellgeometrie, eine deutlich geringere durch Zusammenstöße der Cäsiumatome mit der Zellwand verursachte Relaxationsrate auf. Als Folge davon ergebenden sich für Zellen des Typs DZ1 und DZ5 vollkommen unterschiedliche Gesamtraten  $\Gamma_2$  (schwarz). Die Korrektheit der Betrachtungen konnte im Prinzip durch die gemessenen Breiten der magnetischen Resonanzsignale bewiesen werden (schwarze Vierecke). Vergleicht man die absoluten Werte für die intrinsischen transversalen Relaxationsraten der Zelltypen, ergibt sich beispielsweise bei einer Temperatur von 96 °C für DZ1 eine Rate von  $\Gamma_2 \approx 1900$  Hz und für DZ5 von  $\Gamma_2 \approx 350$  Hz. Dies führt nach Gleichung 2.29 eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit um Faktor  $\sim 2,4$ . In Kombination mit dem (oben erwähnten) erhöhten Zellvolumen ist die intrinsische fundamentale Empfindlichkeit der Zellen beim Übergang von Zellen der Geometrie DZ1 auf DZ5 somit um ca. Faktor 6 erhöht worden. Auffällig ist die Diskrepanz dieses Faktors zu der aus Abbildung 7.4 ermittelten Verbesserung um ca. Faktor 10. Hierbei bedenken muss man, dass die schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeiten zusätzlich von Faktoren wie der Stärke des  $B_1$ -Feldes sowie der Leistung  $P_{\text{Pump}}$  des zum Pumpen verwendeten Lasers abhängig ist (siehe Abschnitt 2.4.4). Hierin kann auch die Begründung für die erwähnte Diskrepanz gesucht werden. So musste beispielsweise bei der Charakterisierung von Zelltyp DZ1 im Vergleich zum Typ DZ5 die  $B_1$ -Feldstärke um ca. Faktor 10 erhöht werden, um die jeweils beste Empfindlichkeit zu erlangen, womit die aus Referenz [23] entnommene (mit Einschränkungen formulierte) Bedingung für starke magnetische Resonanzen von  $\gamma B_1 \approx \frac{1}{T_2}$  bestätigt wird.

### 7.2.2. Einfluss des Puffergasdrucks

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgenommenen Betrachtungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von der Zellgeometrie wurden beispielhaft anhand zweier Zellen mit leicht unterschiedlichen Stickstoffdrücken gemacht. Der Einfluss des Puffergasdrucks auf die mit eines Zelltyps erreichbare Messempfindlichkeit soll anhand von Abbildung 7.6 erläutert werden. Zusammengefasst sind die für mehrere Zellen des Typs DZ5 ermittelten besten Empfindlichkeiten in Abhängigkeit von der Zelltemperatur. Die Zellen unterscheiden sich hinsicht-

lich ihres Stickstoffdrucks, welcher in einem Bereich von 7 bis 369 mbar<sup>3</sup> variiert. Deutlich erkennbar ist die Verbesserung der erreichbaren schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit mit dem Anstieg des Stickstoffdrucks. So liegt die beste Empfindlichkeit einer Zelle mit 7 mbar Stickstoffdruck bei ca. 550 fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$  (bei 76 °C), bei einer geometrisch identischen Zelle mit 314 mbar Stickstoffdruck hingegen bei ca. 140 fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$  (bei 102 °C).

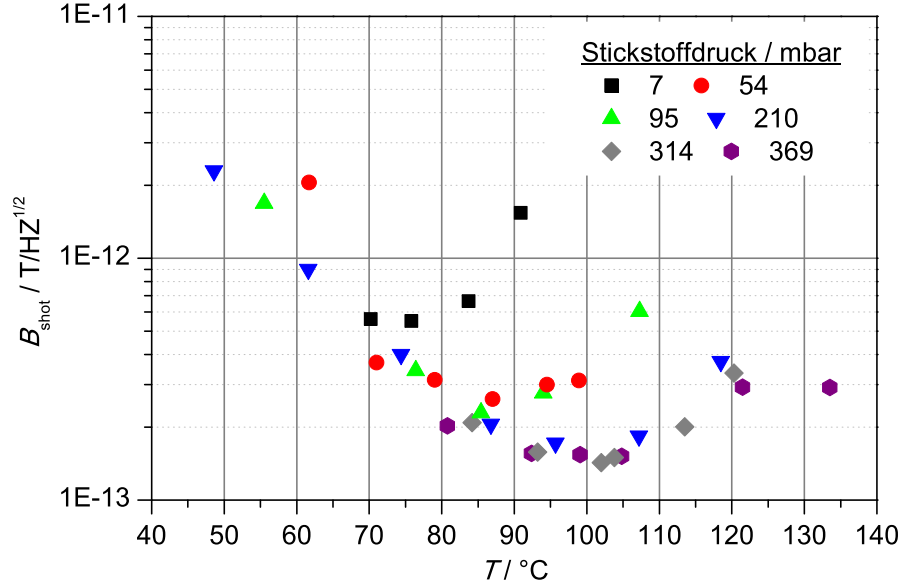


Abbildung 7.6.: Vergleich der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit von Zellen des Typs DZ5 mit unterschiedlichen Stickstoffdrücken.

Diese Entwicklung ist bis zu einem gewissen Stickstoffdruck zu beobachten, ab welchem eine zusätzliche Drucksteigerung zu keiner weiteren Verbesserung der erreichbaren schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit führt. Im dargestellten Fall ist dies ab einem Druck von 210 mbar der Fall. Die Erklärung für beide Beobachtungen soll mittels der in Abbildung 7.7 dargestellten Abhängigkeit der Relaxationsrate vom Stickstoffdruck erfolgen. In dem nach den Gleichungen 2.40 und 2.41 berechneten Verlauf von  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$  bei einer Temperatur  $T = 85,5^\circ\text{C}$  (schwarze Kurve) ist erkennbar, dass die durch den Puffergasdruck beeinflusste Relaxation der Cäsiumatome (für das gegebene Zelldesign DZ5) hin zu Drücken

<sup>3</sup>Das relativ große Volumen des Zelltyps DZ5 erforderte hierzu die Anwendung des *Backfilling* (siehe Abschnitt 4.2) zum Einbringen des Puffergases.

kleiner 100 mbar stark ansteigt. Für Drücke größer 200 mbar ist ein geringer Anstieg der Relaxationsrate zu beobachten.

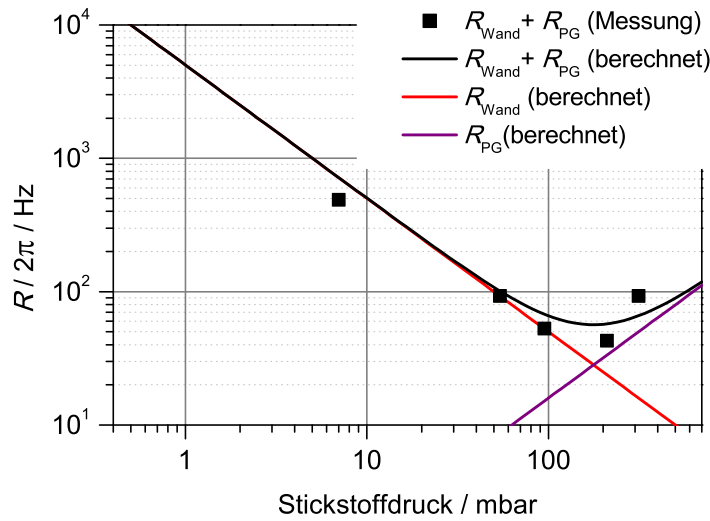


Abbildung 7.7.: Vergleich der für Zelltyp DZ5 aus Gleichung 2.40 und 2.41 berechneten Relaxationsrate  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$  bei  $T = 85,5^\circ\text{C}$  mit denen aus Messungen bei  $T = 85 \pm 2^\circ\text{C}$  ermittelten Raten in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck.

Erklären lässt sich diese Beobachtung anhand der Verläufe von den Relaxationsraten  $R_{\text{Wand}}$  (rot) und  $R_{\text{PG}}$  (lila). Bei niedrigem Druck dominiert die Relaxation durch Zusammenstöße mit der Zellwand. Dieser Relaxationsmechanismus wird bei steigendem Stickstoffdruck immer weiter unterdrückt, da die Diffusion der Cäsiumatome hin zur Zellwand durch vermehrte Zusammenstöße der Cäsiumatome mit Stickstoffmolekülen eingeschränkt wird. Diese Kollisionen können jedoch ebenso eine Depolarisation hervorrufen, besonders bei hohen Stickstoffdrücken und einer damit verbundenen großen Anzahl von Kollisionen. Die aus den Messungen ermittelten Breiten der magnetischen Resonanzsignale bestätigen diese Abhängigkeit sehr gut (schwarze Vierecke).<sup>4</sup> Für die Darstellung wurden die Raten für Spinaustausch und Spinzerstörung (nach Gleichung 2.35 für die jeweilige

<sup>4</sup>Die für diese Darstellung gewählte Temperatur ermöglicht das Einbeziehen der Ergebnisse für 5 von 6 Zellen aus Abbildung 7.6. Diese sind jeweils für Temperaturen  $T = 85,5 \pm 2^\circ\text{C}$  charakterisiert worden. Die Toleranz von  $\pm 2\text{ K}$  kommt aufgrund einer fehlenden Temperaturregelung im Zuge der Messungen zustande. Da die Temperaturabhängigkeit der Raten  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$  jedoch vergleichsweise gering ist (siehe Abbildung 7.4), soll dies in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Temperatur während der Messung berechnet) von der gemessenen Breite subtrahiert. Der berechnete Verlauf wird durch die Messungen gut wiedergegeben.

### 7.2.3. Einfluss der verwendeten Gasart

Eine letzte Möglichkeit, die erreichbare schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit durch die Auslegung der Zelle zu beeinflussen, bietet die Wahl des verwendeten Puffergases. Möglich sind hierbei im Prinzip alle inerten Gase, ganz gleich ob atomar (Edelgase) oder molekular ( $N_2$ ). Die Art des verwendeten Gases beeinflusst zum einen die Diffusion der Cäsiumatome zu den Zellwänden. Zudem variiert, je nach Gastyp, der Querschnitt für Kollisionen zwischen Cäsium und dem verwendeten (Puffer-)Gas, welche Spinzerstörung hervorrufen (siehe Tabelle 7.1). Somit kann über die verwendete Gasart durch die Teilraten  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$  Einfluss auf die Relaxationsrate  $\Gamma_2$  und darüber auf die mit den Zellen erreichbare Empfindlichkeit genommen werden. Unabhängig davon ist das Vorhandensein eines molekularen Gases für die Minimierung von Vielfachstreuung des verwendeten Laserlichts innerhalb des Mediums, also für die Verwendung als *Quenching*-Gas, notwendig (siehe Abschnitt 2.3). Im Zuge des Einbringens von Cäsium in die Zellen mittels  $CsN_3$  wird, selbst im Rahmen der Befüllung der Zellen mit anderen Puffergasen durch *Backfilling* (Abschnitt 4.2.1), immer ein gewisser Betrag molekularen Stickstoffs in die Zelle eingebracht. Dies ist für den späteren Einsatz der Zellen somit sogar förderlich. Es erschwert jedoch im Zuge der hier getätigten Betrachtungen die Deutung der in Abbildung 7.8 dargestellten Messergebnisse der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit für die Zellen mit Puffergasmischungen aus He- $N_2$  und Kr- $N_2$ , da die Berechnung der Relaxationsraten in diesem Fall mit den in Abschnitt 2.4.4 vorgestellten Grundlagen nicht möglich mehr ist.

Tabelle 7.1.: Zusammenfassung der für die Raten  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$  relevanten gasartspezifischen Konstanten bzw. Größen für die Wechselwirkung mit Cäsium.

	$N_2$	He	Kr
$D_0 / \text{cm}^2/\text{s}$	0,1	0,29	0,14
$\sigma_{\text{PG}} / \text{cm}^2$	$5,5 \cdot 10^{-22}$	$2,8 \cdot 10^{-23}$	$2,5 \cdot 10^{-20}$
$\mu$	23,1	3,88	51,4

Die Deutung der Beobachtung soll somit rein phänomenologisch durch den Ver-

gleich der aus Messungen ermittelten Raten  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$  (Abbildung 7.9 a)) mit den aus der Theorie für die reinen Gase He, N<sub>2</sub> und Kr berechneten Raten (Abbildung 7.9 b) bzw. c)) erfolgen. Nach Gleichung 2.40 und 2.41 sind die Relaxationsraten  $R_{\text{Wand}} \sim D_0$  sowie  $R_{\text{PG}} \sim \frac{\sigma_{\text{PG}}}{\sqrt{\mu}}$ .

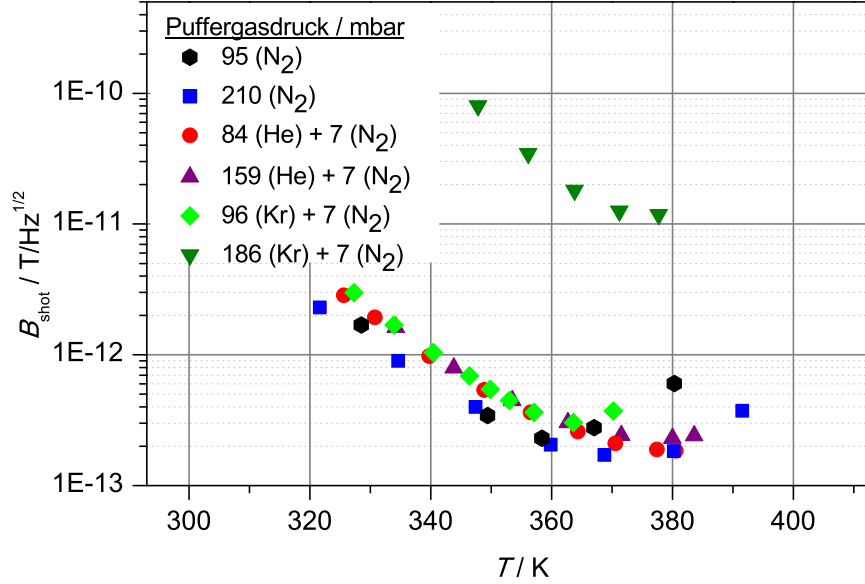


Abbildung 7.8.: Vergleich der schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit von Zellen des Typs DZ5 mit unterschiedlichen Puffergasmischungen aus He-N<sub>2</sub>, Kr-N<sub>2</sub> und reinem Stickstoff.

Von den betrachteten Zellen weist die mit 210 mbar Stickstoff befüllte Zelle mit  $172 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  (bei  $T = 96^\circ\text{C}$ ) die beste Empfindlichkeit auf. Die schlechteste Empfindlichkeit weist mit  $10,2 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  die mit Kr : N<sub>2</sub> = 186 : 7 mbar befüllte Zelle auf. Alle anderen Zellen zeigten bezüglich ihrer besten Empfindlichkeiten nur geringfügige Unterschiede ( $185 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  bis  $230 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ).

Die aus den Messungen ermittelten Raten  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$  (Abbildung 7.9 a)) korrelieren hierbei hinreichend gut mit den ermittelten Empfindlichkeiten. So sind die ermittelten Raten für die Zelle mit der schlechtesten Empfindlichkeit (Kr : N<sub>2</sub> = 186 : 7 mbar) deutlich am höchsten. Die für die anderen Zellen ermittelten Relaxationsraten unterscheiden sich hingegen, entsprechend den ermittelten Empfindlichkeiten, nur geringfügig. Dieses Ergebnis wird durch die in Abbildung 7.9 b) dargestellten, nach den Gleichungen 2.40 und 2.41 für  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$  berechneten Raten gestützt.

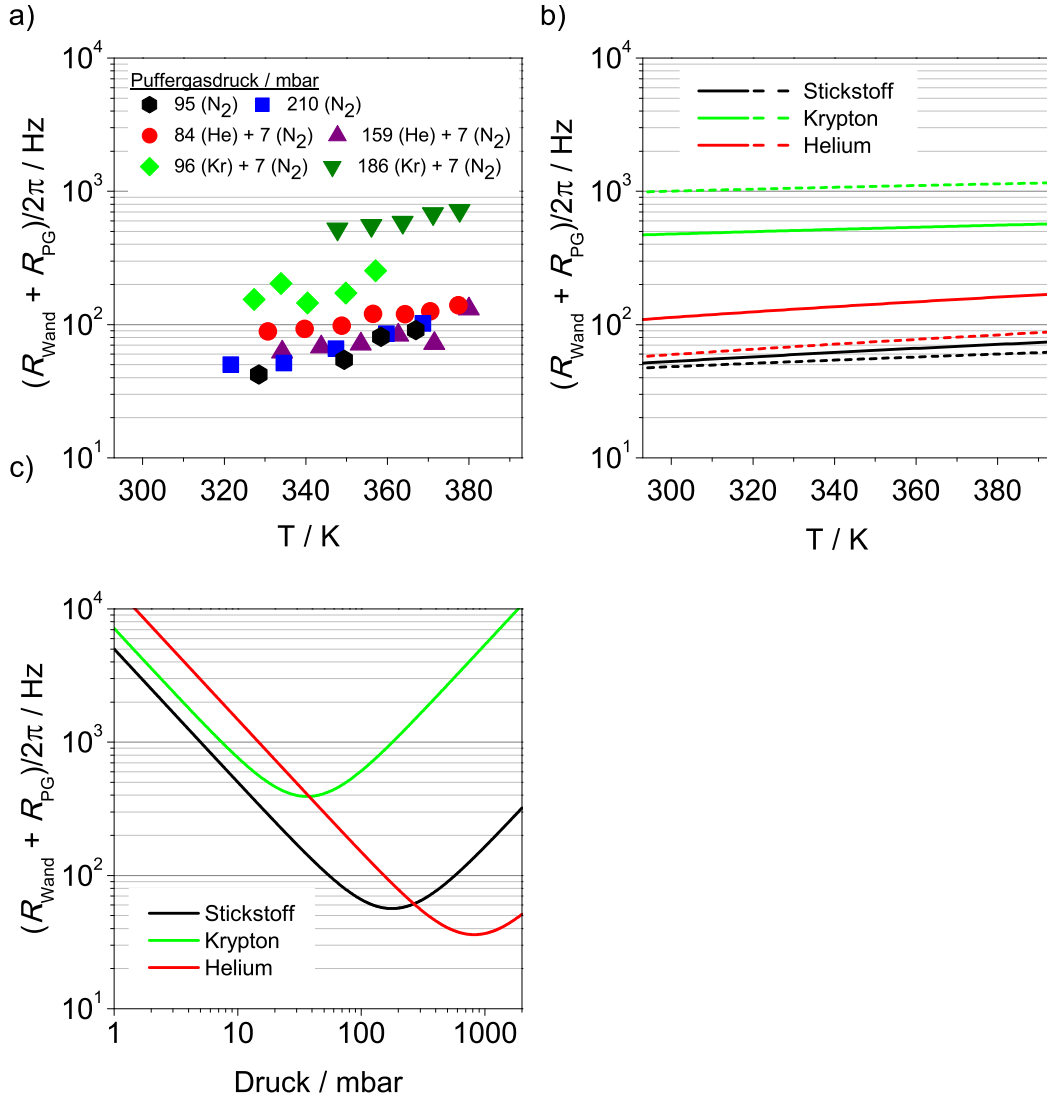


Abbildung 7.9.: Darstellung der intrinsichen Relaxationsrate  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$  a) gemessen für Zellen befüllt mit He-N<sub>2</sub>, Kr-N<sub>2</sub> oder reinem Stickstoff als Puffergas, b) berechnet für He, Kr und N<sub>2</sub> bei niedrigem (100 mbar, durchgezogene Linien) und hohem Druck (200 mbar, gestrichelte Linien) sowie c) berechnet für He, Kr und N<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Druck (bei 90 °C). Die Berechnung der Raten erfolgte nach den Gleichungen 2.40 und 2.41.

Dargestellt sind diese, den vermessenen Zellen entsprechend, jeweils für den Fall von niedrigem (100 mbar) und hohem Druck (200 mbar). Während die jeweiligen Raten bei der Verwendung von Krypton bedeutend höher sind, unterscheiden sich

diese für Helium und Stickstoff nur geringfügig. Auffallend bei der Betrachtung von gemessenen und errechneten Raten ist, dass diese für die Krypton(teil)füllung mit steigendem Druck zu-, für Helium und Stickstoff jedoch abnehmen. Die Klärung dieser Beobachtung kann anhand des in Abbildung 7.9 c) dargestellten Verlaufs der Summe aus den Teilraten  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$  in Abhängigkeit vom Gasdruck erfolgen. Der prinzipielle Verlauf dieser Abhängigkeit ist für alle Gase gleich, weist jedoch quantitativ zueinander einige Unterschiede auf. Aufgrund der Unterschiede zwischen den in Tabelle 7.1 dargestellten Werten für den Diffusionskoeffizienten  $D_0$ , dem Depolarisationsquerschnitt  $\sigma_{\text{PG}}$  sowie der reduzierten Masse  $\mu$ , haben die Raten  $R_{\text{Wand}}$  und  $R_{\text{PG}}$ , druckabhängig, einen unterschiedlichen Einfluss. Bei niedrigen Drücken dominiert die Relaxation durch Kollisionen der Cäsiumatome mit der Zellwand ( $R_{\text{Wand}}$ ). Der Offset zwischen den drei Kurven in diesem Bereich ist den unterschiedlich großen Diffusionskoeffizienten  $D_0$  des Cäsiums innerhalb der betrachteten Gasarten geschuldet. Dieser ist für Stickstoff am geringsten, für Helium am größten. Die Rate  $R_{\text{PG}}$  hat für Helium aufgrund dessen kleinen Depolarisationsquerschnitts von  $2,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$  für Kollisionen mit Cäsium erst bei großen Drücken über 800 mbar signifikant Einfluss auf die dargestellte Summe aus  $R_{\text{Wand}} + R_{\text{PG}}$ . Hingegen ist dies für Krypton mit  $\sigma_{\text{PG}} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  bereits bei Drücken ab einigen 10 mbar der Fall. Die Beobachtung im Fall der mit Krypton (teil)befüllten Zellen ist somit dadurch zu erklären, dass durch die Steigerung des Kryptondrucks der Einfluss der Rate  $R_{\text{PG}}$  ansteigt und sich die Empfindlichkeit damit verringert. Für die mit Helium bzw. Stickstoff (teil)befüllten Zellen hingegen ist dies noch nicht der Fall, da in den betrachteten Fällen (bzw. bei den gewählten Drücken) die Rate  $R_{\text{Wand}}$  dominiert und sich diese durch eine Drucksteigerung weiter verringert.

### 7.3. Einordnung der Ergebnisse

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse illustrieren die durch das Zelllayout gegebenen Einflussmöglichkeiten auf die erreichbare Empfindlichkeit der Magnetfeldmessung. Eine Einordnung der vorgestellten Ergebnisse soll anhand der in Tabelle 7.2 dargestellten Werte erfolgen. In dieser Gegenüberstellung zu erkennen sind die aus diversen Quellen entnommenen Werte sowie der im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelte beste Wert für die erreichbare Magnetfeldem-

pfindlichkeit unterschiedlicher Magnetometersetups bzw. -Zellen. Alle betrachteten Arbeiten beinhalten die Nutzung des  $M_x$ -Modus im normalen Messregime, unterscheiden sich jedoch mitunter im jeweilig verwendeten Alkalimetall sowie im Volumen der verwendeten Alkalidampfzellen. Dargestellt sind die ermittelten rauschbegrenzten Empfindlichkeiten  $B_n$ , entweder als schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit oder als aus Rauschmessungen ermittelte Empfindlichkeit. Um einen Vergleich der Zellen mit unterschiedlichen Volumina untereinander zu ermöglichen, ist in der Tabelle außerdem, Gleichung 2.29 folgend, die mit  $\sqrt{V}$  gewichtete Empfindlichkeit angegeben [161]. Die dargestellten Werte zeigen, dass die hergestellten Zellen, insbesondere bei der Wichtung mit dem Zellvolumen, bessere Eigenschaften als die der Literatur entnommenen Beispiele aufweisen.

Tabelle 7.2.: Vergleich der mit den hergestellten Zellen im  $M_x$ -Modus erreichten besten schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit mit anderen Werten aus der Literatur.

	[20]	[21]	[91]	vorliegende Arbeit
Alkalimetall	K	Cs	Rb	Cs
$V / \text{mm}^3$	1767000	11494	2	50
$B_0 / \mu\text{T}$	50	9	>10	50,3
$B_n / \text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$	1,8 <sup>a</sup>	15 <sup>b</sup>	5000 <sup>a</sup>	150 <sup>b</sup>
$B_n\sqrt{V} / \text{fTcm}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$	75,7 <sup>a</sup>	50,9 <sup>b</sup>	224 <sup>a</sup>	33,6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Gemessenes Rauschlevel.

<sup>b</sup> Schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit

So bieten diese mit  $33,6 \frac{\text{fTcm}^{3/2}}{\sqrt{\text{Hz}}}$  die beste (volumengewichtete) Empfindlichkeit aller angegebenen Referenzen. Gleichzeitig werden bei der Betrachtung der abgebildeten Werte jedoch auch die Grenzen für eine weitere Empfindlichkeitssteigerung durch die Anpassung des Zelllayouts sichtbar. Die beste Empfindlichkeit ohne Wichtung des Volumens liegt bei  $1,8 \text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ , erreicht mit einer Zelle mit  $1767 \text{cm}^3$  Zellvolumen. Der Einsatz von Zellen solcher Größe widerspricht jedoch zum einen den gestellten Ansprüchen an die Integrierbarkeit des Sensors und bringt zum anderen, durch den verstärkten Einfluss von Magnetfeldgradienten auf die Empfindlichkeit der Messung, Beschränkungen im Einsatz des Sensors in Bewegung unter Einfluss des Erdmagnetfeldes mit sich.



## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von optisch gepumpten Magnetometern (OPM) für die hochempfindliche Messung von Magnetfeldern erscheint attraktiv, da dieser Sensortyp im Vergleich zu den ebenfalls hochempfindlichen SQUID-Sensoren auf die für deren, auf Supraleitung beruhendes Messprinzip notwendige extreme Kühlung, nicht benötigt. Die Arbeitstemperatur von OPM liegt hingegen bei moderaten  $\approx 100^\circ\text{C}$ , wodurch sich für diesen Sensortyp neue Anwendungsgebiete eröffnen. Ein Nachteil des OPM bestand lange Zeit jedoch darin, dass die verfügbaren, glasgeblasenen Alkalidampfzellen hinsichtlich ihrer Integrierbarkeit sowie ihres Herstellungsprozesses (Prozesssicherheit, Ausbeute) deutlich Defizite aufwiesen. Diese Probleme wurden durch die Vorstellung von mikrosystemtechnisch hergestellten Alkalidampfzellen zu Beginn des neuen Jahrtausends adressiert [22].

In der vorliegenden Arbeit werden die (Weiter-)Entwicklungen dieses mikrosystemtechnischen Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen am Leibniz-Institut für Photonische Technologien (IPHT) vorgestellt. Neben der Herstellung von Zellen mit hoher Messempfindlichkeit lag der Fokus der Arbeit insbesondere auf der Entwicklung von neuartigen Verfahren und Technologien, welche im Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen Verwendung finden und diesen hinsichtlich Komplexität und Prozesssicherheit vereinfachen bzw. verbessern. Die Innovationen liegen demnach besonders in der Entwicklung von Verfahren, welche durch ihre Charakteristika Fortschritte bzw. die Eröffnung neuer Möglichkeiten bezüglich der mikrosystemtechnischen Herstellung von Alkalidampfzellen erbringen.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der mikrosystemtechnische Herstellungsprozess von Alkalidampfzellen wurde am IPHT etabliert. Dieser umfasst das anodische Bonden von Silizium- und Borosilikatglassubstraten bei Temperaturen im Bereich  $< 300^\circ\text{C}$  sowie

die Strukturierung von Siliziumsubstraten. Die Strukturierung des Siliziums findet, abhängig von der benötigten Struktur sowie der Dicke des verwendeten Substrats, mittels nasschemischen KOH-Ätzens, trockener Strukturierung mit RIE, durch Ultraschallfräsen oder mittels Laserbearbeitung statt.

- Es wurden unterschiedliche Layouts von Alkalidampfzellen vorgestellt, welche Anpassung des Herstellungsprozesses, insbesondere der Strukturierung des Siliziums, erfordern. Die Layouts sollen aus unterschiedlichen Anwendungsgebieten [85, 162] heraus gestellte Anforderungen sowie hierbei auftretende Probleme [98] erfüllen bzw. adressieren.
- Das für die Magnetfeldmessung benötigte Cäsium stellt aufgrund seiner Eigenschaften im Rahmen des Fertigungsprozesses ein besonderes Problem dar. In Reinform kann es aufgrund seiner Reaktivität nur unter Schutzgas gehandhabt werden. Außerdem ist es wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von ca. 28 °C nur bedingt für Prozesse unter Hochvakuum geeignet. Um diese Problematik gezielt anzusprechen wurde ein Verfahren entwickelt, welches die chemisch inerte Verbindung  $\text{CsN}_3$  (Cäsiumazid) nutzt. Diese bereits in einer Arbeit von Liew [89] verwendete Verbindung, zeichnet durch ihre chemische Stabilität unter Normalbedingungen aus. Nach dem hermetischen Verschluss der Zellen kann diese Chemikalie durch Bestrahlung mittels UV in seine Bestandteile Cäsium und Stickstoff zersetzt werden, wobei der entstehende inerte Stickstoff Verwendung als Puffergas findet. Im Gegensatz zu der bereits vorgestellten Befüllung von Alkalidampfzellen mit Azid über thermisches Verdampfen, welches aufgrund der Explosions- bzw. Verpuffungsneigung des Azids beim Erhitzen hinsichtlich der Prozessführung und -Sicherheit als kritisch bezeichnet werden muss, wird das Azid im hier entwickelten Verfahren in DI-Wasser gelöst und mittels Pipette in die Zellen eingebracht. Das entwickelte Verfahren, welches sich durch seine extreme Einfachheit auszeichnet, weist eine gute Reproduzierbarkeit ( $< 10\%$  bezogen auf den sich einstellenden Stickstoffdruck) auf.
- Die Reproduzierbarkeit des Zellbefüllungsprozesses konnte zusätzlich durch die Anwendung des sogenannten *Backfilling* gesteigert werden. Je nach Prozessführung konnte der Zellinnendruck mit einer Ungenauigkeit  $< 1\%$  eingestellt werden. Zudem ermöglicht dieses Verfahrens die Nutzung unter-

---

schiedlicher Puffergasarten neben dem Stickstoff, wodurch perspektivisch Verbesserungen in der erreichbaren Empfindlichkeit denkbar bzw. möglich sind.

- Eine weitere mit der hohen Reaktivität des verwendeten Cäsiums in Verbindung stehende Frage war, ob es durch eventuelle Wechselwirkungen von Cäsium mit dem Zellkörper (Glas und Silizium) zu Einschränkungen hinsichtlich der Zellebensdauer kommt. Diebezüglich konnte mittels spektroskopischer Langzeitmessungen bei erhöhter Zelltemperatur die Wechselwirkung von Cäsium mit Siliziumdioxid, welches den Hauptbestandteil des verwendeten Borosilikatglases darstellt, nachgewiesen werden. Dies führt zum Verschwinden bzw. Umsetzen des metallischen Cäsiums in (wahrscheinlich) oxidische Verbindungen. Hierdurch wird die Lebensdauer der Alkalidampfzellen eingeschränkt. Die Aktivierungsenergie dieser Wechselwirkung wurde als  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt. Durch die Beschichtung der Zellinnenwand mit (*atomic layer deposition*) ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten von 6 nm und mehr Dicke konnte die Lebensdauer der Zellen um den Faktor 100 erhöht werden.
- Der Verschluss der Alkalidampfzellen mittels anodischen Bondens stellt, aufgrund von Einschränkungen hinsichtlich Prozesstemperatur und -Spannung, den kritischsten Schritt im Herstellungsprozess der Zellen dar. Je nach Zelltyp ergaben sich durch diese Beschränkungen Ausbeuten bis, im schlechtesten Fall, 25 %. Mit einer neuen Variante des anodischen Bondens, welche dünne Schichten eines Glases mit hoher Ionenleitfähigkeit umfasst, konnten diese Einschränkungen umgangen werden. Hierdurch wird der Verschluss der Zellen unter, für das anodische Bonden, einmaligen Prozessbedingungen - Raumtemperatur und Spannungen im Bereich von 100 V - ermöglicht. Die Ausbeute konnte hierdurch auf 67 % gesteigert werden. Weitere Steigerungen der Ausbeute sind durch die Verringerung der Partikelbelastung während der Glasabscheidung möglich sein.
- Perspektivisch eröffnet dieses Bondverfahren aufgrund seiner (im Vergleich zu anderen Bondverfahren) geringen Anforderungen hinsichtlich Prozesstemperatur und Prozessspannung neue Möglichkeiten im Rahmen der Herstellung von Alkalidampfzellen (bspw. den Einsatz organischer Wandbeschichtungen zur Verbesserung der erreichbaren Empfindlichkeit) sowie ganz

allgemein für neue Anwendungen in der Mikrosystemtechnik (bspw. die hermetische Hausung temperaturempfindlicher Sensoren).

- Die beste schrotrauschbegrenzte Empfindlichkeit einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zelle lag bei ca.  $150 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ <sup>1</sup>. In Relation zum Zellvolumen stellt dies im Vergleich zu unter identischen Bedingungen (Normalregime,  $M_x$ -Aufbau) ermittelten und bereits publizierten Werten einen absoluten Spitzenwert dar.
- Die Relevanz dieser Arbeit findet zusätzlich zu den erwähnten Veröffentlichungen durch den Einsatz der hergestellten Zellen bei weiteren Forschergruppen (an der University of California in Berkeley, USA bzw. der Jagiellonen-Universität in Krakau, Polen [163] sowie an der Universität Freiburg, Schweiz [162]) Ausdruck.

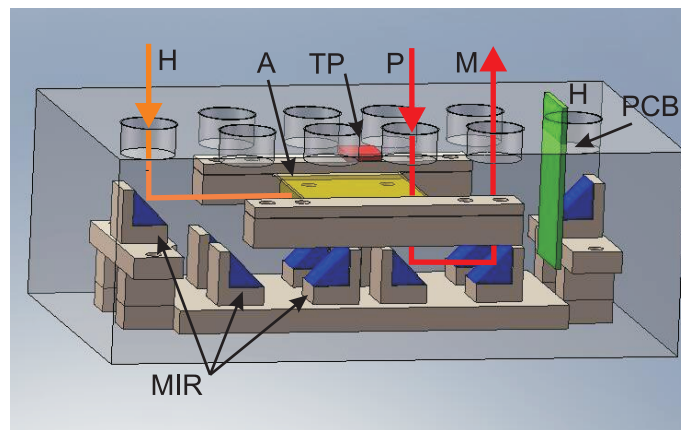


Abbildung 8.1.: Entwurf eines OPM-Messkopfes nach Ref.[85]. Strahlung zum optischen Pumpen (P), Messen (M) sowie Heizen (H) wird über Fasern zum Messkopf geführt und über Spiegel (MIR) entsprechend verteilt. Die Temperatur des Zellarrays (A) wird mittels einer Thermosäule (TP), welche sich auf einer Leiterplatte (PCB) befindet, überwacht.

Die vorgestellten Resultate stellen die Grundlage für weitere innovative Ergebnisse im Bereich der optischen Magnetometer innerhalb der Forschergruppe „Magnetometrie“ am IPHT dar. So bilden die hier beschriebenen Zellen bzw. Zellarrays

<sup>1</sup>Gemessen im Normalregime mit  $M_x$ -Aufbau.

das zentrale Element von in der Entwicklung befindlichen, integrierten Sensorköpfen (siehe Abbildung 8.1). In einem evakuierbaren Gehäuse ist ein 2x2 Zellarray untergebracht, welches über Fasern mit der für das optische Pumpen sowie das Heizen des Zellarrays benötigten Strahlung versorgt wird. Die Auslesung des Signal erfolgt ebenfalls optisch über Fasern. Die Temperatur wird mittels eines thermoelektrischen Sensors überwacht. Der Sensorkopf arbeitet somit ohne den störenden Einfluss elektrischer Zuleitungen oder Elemente in seine Nähe rein optisch.

Weitere Entwicklungen innerhalb der Forschergruppe „Magnetometrie“ befassen sich mit neuen Arbeitsregimen bzw. Messmodi. Zu nennen sind hier insbesondere das (*light narrowed*) LN-Regime [92] sowie das (*light-shift dispersed*) LSD- $M_z$  Magnetometer [164]. Beide Entwicklungen zielen auf die Verbesserung der Empfindlichkeit des Sensors bei gleichzeitiger Verwendbarkeit im Erdmagnetfeld ab.

Tabelle 8.1.: Vergleich der erreichten besten schrotrauschbegrenzten Empfindlichkeit einer Zelle des Typs DZ5 mit einem Stickstoffdruck von 210 mbar in verschiedenen Messregimen.

	$B_{\text{shot}} / \text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$	$B_{\text{shot}}\sqrt{V} / \text{fTcm}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$
Normalregime ( $M_x$ )	180	40,2
LN-Regime ( $M_x$ ) [92]	20	4,5
LN-Regime (LSD- $M_z$ ) [164]	10	2,2

Die mit den hergestellten Zellen (DZ5) erreichbare Empfindlichkeit lässt sich mit dem Übergang zu den erwähnten Messmodi somit um ca. eine Größenordnung auf wenige  $10 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  verbessern (siehe Tabelle 8.1). Sensoren mit den hier vorgestellten Zellen als Herzstück stellen somit diesbezüglich eine Konkurrenz zu SQUID darstellen (siehe Abbildung 1.1).

Zukünftige Arbeitsschwerpunkte sind eng an das vorgestellte neue Verfahren zum hermetischen Verschluss der Zellen mittels anodischen Bondens gekoppelt. Dessen Eignung für den Verschluss der Zellen bei niedriger Temperatur und Spannung ist nachgewiesen. Problematisch ist momentan jedoch noch die hohe Partikelbelastung der Substrate nach dem Aufbringen der Schichten durch HF-Sputtern. Dies schränkt bisher die Prozessausbeute beim Zellverschluss ein. Als mögliche Emittenten bzw. Quellen für die Partikel, welche dem Target- bzw. Schichtmaterial entsprechen, gelten im Rezipienten verbaute Schirmbleche sowie das Target selbst. Untersuchungen hierzu werden aktuell vorgenommen.

Unabhängig von der Prozessausbeute eröffnet das Bondverfahren Möglichkeiten hinsichtlich der Beschichtung der Zellinnenwand mittels Alkanen [57] und Silanen [59]. Diese Materialien sind durch ihre Schmelztemperaturen von  $< 300^\circ\text{C}$  zum klassischen Herstellungsprozess nicht kompatibel, ermöglichen potentiell jedoch weitere Empfindlichkeitssteigerungen bei den Zellen, da diese Beschichtungen die durch Wandstöße verursachte Relaxation minimieren.

Für die Erschließung neuer Anwendungsgebiete (z.B. für bereits projektierte Themen wie die Magnetfeldkamera) ist insbesondere das Zelllayout weiterzuentwickeln.

# Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den nachfolgend genannten Publikationen veröffentlicht.

## Journalbeiträge

- S. Woetzel, V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Schulz, S. Anders, R. Stolz und H.-G. Meyer. *Microfabricated atomic vapor cell arrays for magnetic field measurements*. Review of Scientific Instruments, 82:033111, 2011. [98]
- T. Scholtes, V. Schultze, R. IJsselsteijn, S. Woetzel und H.-G. Meyer. *Light-narrowed optically pumped  $M_x$  magnetometer with a miniaturized Cs cell*. Physical Review A, 84:043416, 2011. [18]  
*Erratum: Light-narrowed optically pumped  $M_x$  magnetometer with a miniaturized Cs cell [Phys. Rev. A 84, 043416 (2011)]*. Physical Review A, 86:059904(E), 2012. [165]
- V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel und H.-G. Meyer. *Characteristics and performance of an intensity-modulated optically pumped magnetometer in comparison to the classical  $M_x$  magnetometer*. Optics Express, 20:167094, 2012. [96]  
*Erratum: Characteristics and performance of an intensity-modulated optically pumped magnetometer in comparison to the classical  $M_x$  magnetometer [Opt. Express 20, 14201-14212 (2012)]*. Optics Express, 20:28056, 2012. [161]
- R. IJsselsteijn, M. Kielpinski, S. Woetzel, T. Scholtes, E. Kessler, R. Stolz, V. Schultze und H.-G. Meyer. *A full optically operated magnetometer array:*

*An experimental study.* Review of Scientific Instruments, 83:113106, 2012. [85]

- T. Scholtes, V. Schultze, R. IJsselsteijn, S. Woetzel und H.-G. Meyer. *Light-shift suppression in a miniaturized  $M_x$  optically pumped Cs magnetometer array with enhanced resonance signal using off-resonant laser pumping.* Optics Express, 20:177801, 2012. [92]
- S. Woetzel, F. Talkenberg, T. Scholtes, R. IJsselsteijn, V. Schultze und H.-G. Meyer. *Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings.* Surface & Coatings Technology, 221:158-162, 2013. [99]
- T. Scholtes, S. Woetzel, R. IJsselsteijn, V. Schultze und H.-G. Meyer. *Intrinsic relaxation rates of polarized Cs vapor in miniaturized cells.* Applied Physics B, 117:211-218, 2014. [93]
- S. Woetzel, E. Kessler, M. Diegel, V. Schultze und H.-G. Meyer. *Low-temperature anodic bonding using thin films of lithium-niobate-phosphate glass.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 24:095001, 2014. [100]
- V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel, R. Stolz und H.-G. Meyer. *Optically pumped magnetometer working in the light-shift dispersed  $M_z$  mode.* Applied Physics Letters, submitted. [164]

### Konferenzbeiträge

- S. Woetzel, R. IJsselsteijn, V. Schultze, T. Schulz, S. Anders, R. Stolz und H.-G. Meyer. *Integrated arrays of optically pumped magnetometers.* In: Proceedings 17th International Conference on Biomagnetism: Advances in Biomagnetism 2010, Dubrovnik, Kroatien. Springer Verlag 2010, ISBN 978-3-642-12196-8.
- S. Woetzel, R. IJsselsteijn, V. Schultz, M. Kielpinski, T. Scholtes und H.-G. Meyer. *Integrated array of optically pumped magnetometers.* In: Abstracts on the 43rd Congress of the European Group on Atomic Systems (EGAS) 2011, Fribourg, Schweiz. European Physical Society 2011, ISBN 2-914771-67-3.



- 
- T. Scholtes, R. IJsselsteijn, S. Woetzel, V. Schultze und H.-G. Meyer. *Stretched-state optically pumped magnetometer with miniaturized Cs cell*. In: Abstracts on the 43rd Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS) 2011, Fribourg, Schweiz. European Physical Society 2011, ISBN 2-914771-67-3.
  - T. Scholtes, R. IJsselsteijn, S. Woetzel, V. Schultze und H.-G. Meyer. *Sensitivity optimization of an optically pumped magnetometer with miniaturized Cs cell at earth's magnetic field strength*. In: Abstracts on the 44th Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS) 2012, Gothenburg, Schweden. European Physical Society 2012, ISBN 2-914771-75-4.
  - V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel und H.-G. Meyer. *Atomic magnetometer pumped with intensity-modulated light*. In: Abstracts on the 44th Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS) 2012, Gothenburg, Schweden. European Physical Society 2012, ISBN 2-914771-75-4.
  - V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel und H.-G. Meyer. *Atomic magnetometer pumped with intensity-modulated light*. In: Proceedings 18th International Conference on Biomagnetism: Advances in Biomagnetism 2012, Paris, Frankreich. Springer Verlag 2012.

# A. Anhang

## A.1. Stoffspezifische Konstanten

Tabelle A.1.: Stoffspezifische atomare Konstanten der für diese Arbeit relevanten Alkalimetallisotope.

	<sup>85</sup> Rb	<sup>87</sup> Rb	<sup>133</sup> Cs	Quelle
Kernspin $I$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$	
Wellenlänge der D1 Linie / nm	795,0	795,0	894,6	[29, 166, 167]
Wellenlänge der D2 Linie / nm	780,2	780,2	852,3	
Oszillatorstärke $f_{D1}$	0,332	0,332	0,347	[30]
Oszillatorstärke $f_{D2}$	0,668	0,668	0,721	
Hyperfeinaufspaltung $^2S_{1/2}$ / MHz	3036	6835	9193	[29, 166, 167]
Hyperfeinaufspaltung $^2P_{1/2}$ / MHz	362,2	812,4	1168	
Natürliche Lebensdauer $\tau$ $^2S_{1/2}$ / ns	27,7	27,7	34,8	[31]
Natürliche Lebensdauer $\tau$ $^2P_{1/2}$ / ns	27,7	27,7	34,8	
gyromagnet. Verhältnis $\gamma$ ( $F = I + \frac{1}{2}$ ) / $\frac{\text{Hz}}{\text{nT}}$	466,7	699,5	349,8	
gyromagnet. Verhältnis $\gamma$ ( $F = I - \frac{1}{2}$ ) / $\frac{\text{Hz}}{\text{nT}}$	-467,5	-702,2	-350,9	

Tabelle A.2.: Wechselwirkungsquerschnitte  $\sigma$  und Diffusionskonstanten  $D_0$  der relevanten Stoffpaarungen.

	K	Rb	Cs	Quelle
$\sigma_{SE}$ / $\text{cm}^2$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	[168]
$\sigma_{SD}$ / $\text{cm}^2$	$2,4 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-16}$	[169, 170]
$\sigma_{PG,N_2}$ / $\text{cm}^2$	$7,9 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$5,5 \cdot 10^{-22}$	[171–173]
$\sigma_{PG,He}$ / $\text{cm}^2$	$8 \cdot 10^{-25}$	$9 \cdot 10^{-24}$	$2,8 \cdot 10^{-23}$	[60, 72, 171]
$\sigma_{PG,Kr}$ / $\text{cm}^2$			$2,5 \cdot 10^{-20}$	[174]
$D_0^{N_2}$ / $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	0,2	0,19	0,1	[171]
$D_0^{He}$ / $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	0,35	0,5	0,29	
$D_0^{Kr}$ / $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$			0,14	[174]

Tabelle A.3.: Verhältnisse für die Verschiebung und Verbreiterung der Cs D1-Linie in Edelgasen und Stickstoff nach Ref. [175].

	Verschiebung / $\frac{\text{MHz}}{\text{mbar}}$	Verbreiterung / $\frac{\text{MHz}}{\text{mbar}}$
He	3,22	18,34
Ne	-1,22	8,25
Ar	-4,92	13,92
Kr	-4,15	13,54
Xe	-4,89	15,0
N <sub>2</sub>	-6,25	11,9

Tabelle A.4.: Schmelztemperatur und Dichteparameter  $A$  und  $B$  zur Bestimmung der Teilchendichte von K, Rb und Cs nach Ref. [56].

	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt / °C	63,5	39,3	28,5
A (fest)	4,961	4,857	4,711
B (fest)	4646	4215	3999
A (flüssig)	4,402	4,312	4,165
B (flüssig)	4453	4040	3830

## A.2. RBS-Messungen

Sammlung der bei den stöchiometrischen Untersuchungen der LNPG-Schichten mittels RBS aufgenommenen Spektren. Abbildung A.1 fasst die Spektren von Glasschichten zusammen, welche bei unterschiedlichen Drücken des Sputtergases  $p_{\text{Ar}}$  abgeschieden wurden. Abbildung A.2 vergleichbar dazu für unterschiedliche HF-Leistungen  $P_{\text{HF}}$ .

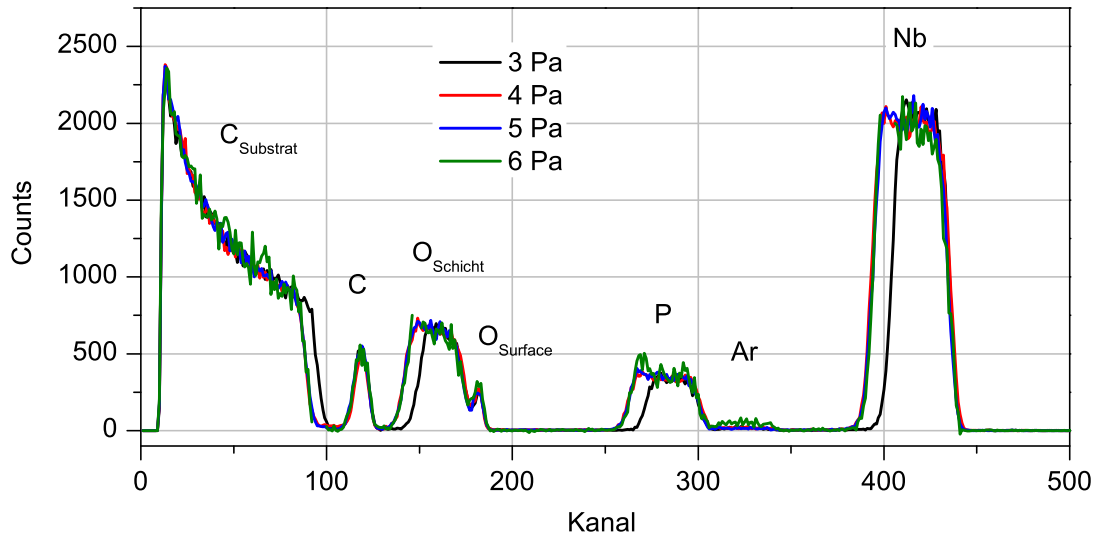


Abbildung A.1.: RB-Spektren für LNPG-Schichten in Abhängigkeit zum Abscheidparametern  $p_{\text{Ar}}$  (bei  $P_{\text{HF}} = 500 \text{ W}$ ).

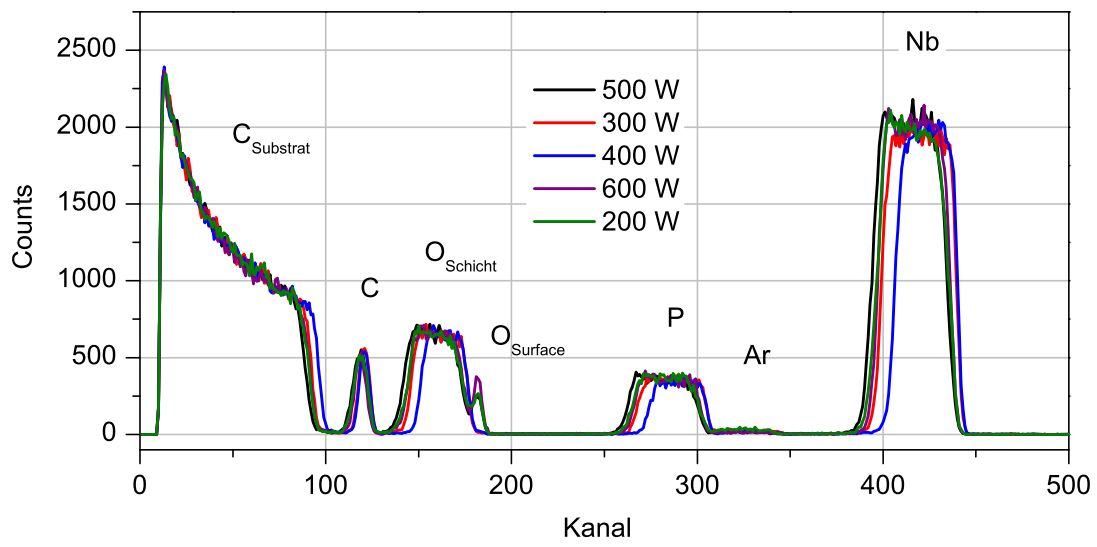


Abbildung A.2.: RB-Spektren für LNPG-Schichten in Abhängigkeit zum Abscheidemeter  $P_{\text{HF}}$  (bei  $p_{\text{Ar}} = 5 \text{ Pa}$ ).

# Literaturverzeichnis

- [1] Tralshwala, N., J. R. Claycomb und J. H. Miller: *Practical SQUID instrument for non-destructive testing*. Applied Physics Letters, 71:1573–1575, 1997.
- [2] Leslie, K. E., R. A. Binks, C. P. Foley, R. G. Thorn, M. J. Roberts, J. Duamd E. E. Mitchell, S. K. H. Lam, C. J. Lewis, C. Millar und R. T. Osmond: *Operation of a geophysical HTS SQUID system in sub-Arctic environments*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 13:759–762, 2002.
- [3] Zielhofer, C., E. Leithold, L. Werther, A. Steele, J. Bussmann, S. Linzen, M. Schneider, C. Meyer und S. Berg-Hobohm: *Charlesmagne Summit Canal: An Early Medieval Hydro-Engineering Project for Passing the Central European Watershed*. PLoS One, 9:1–20, 2014.
- [4] Budker, D., W. Gawlik, D. F. Kimball, S. M. Rochester, V. V. Yashchuk und A. Weis: *Resonant nonlinear magneto-optical effects in atoms*. Review of Modern Physics, 74:1153–1201, 2002.
- [5] Greenberg, Y. S.: *Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance*. Review of Modern Physics, 70:175–222, 1998.
- [6] Dougherty, M. K., N. Achilleos, N. Andre, C. S. Arridge, A. Balogh, C. Bertucci, M. E. Burton, S. W. H. Cowley, G. Erdos, G. Giampieri, K. H. Glassmeier, K. K. Khurana, J. Leisner, F. M. Neubauer, C. T. Russel, E. J. Smith, D. J. Southwood und B. T. Tsurutani: *Cassini magnetometer observations during Saturn orbit insertion*. Science, 307:1266–1270, 2005.
- [7] Bison, G., R. Wynands und A. Weis: *A laser-pumped magnetometer for the mapping of the human cardiomagnetic field*. Applied Physics B, 76:325–328, 2003.
- [8] Hamalainen, M., R. Hari, R. J. Ilmoniemi, J. Knuutila und O. V. Lounasmaa: *Magnetoencephalography-theory, instrumentation and applications to noninvasive studies of the working human brain*. Review of Modern Physics, 65:413–497, 1993.
- [9] Seltzer, S. J.: *Development in Alkali-Metal Atomic Magnetometry*. Dissertation, Princeton University, 2008.

- 
- [10] Li, Zhimin: *Development of a Parametrically Modulated SERF Magnetometer*. Dissertation, University of Wisconsin-Madison, 2006.
- [11] Schönau, T., M. Schmelz, V. Zakosarenko, R. Stolz, M. Meyer, S. Anders, L. Fritzsche und H. G. Meyer: *SQUID-based setup for the absolute measurement of the Earth's magnetic field*. Superconductor Science and Technology, 26:035013, 2013.
- [12] Oukhanski, N., R. Stolz, V. Zakosarenko und H. G. Meyer: *Low-drift broadband directly coupled dc SQUID read-out electronics*. Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands), 368:166–170, 2002.
- [13] Schmelz, M., R. Stolz, V. Zakosarenko, S. Anders, L. Fritzsche, H. Roth und H. G. Meyer: *Highly sensitive miniature SQUID magnetometer fabricated with cross-type Josephson tunnel junctions*. Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands), 476:77–80, 2012.
- [14] Dehmelt, H. G.: *Modulation of a light beam by precessing absorbing atoms*. Physical Review, 105:1924–1925, 1957.
- [15] Bell, W. E. und A. L. Bloom: *Optical Detection of Magnetic Resonance in Alkali Metal Vapor*. Physical Review, 107:1559–1565, 1957.
- [16] Kominis, I. K., T. W. Kornack, J. C. Allred und M. V. Romalis: *A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer*. Nature, 422:596–599, 2003.
- [17] Happer, W. und H. Tang: *Spin-Exchange Shift and Narrowing of Magnetic resonance Lines in Optically Pumped Alkali Vapors*. Physical Review Letters, 31:273–276, 1973.
- [18] Scholtes, T., V. Schultze, R. IJsselsteijn, S. Woetzel und H. G. Meyer: *Light-narrowed optically pumped  $M_x$  magnetometer with a miniaturized Cs cell*. Physical Review A, 84:043416, 2011.
- [19] Clack, D. J. und J. M. Stanley: *The manufacture of alkali vapour cells for optical pumping experiments*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 4:758–760, 1971.
- [20] Alexandrov, E. B., M. V. Balabas, A. K. Vershovskii, A. E. Ivanov, N. N. Yakobson, V. L. Velichanskii und N. V. Senkov: *Laser pumping in the scheme of  $M_x$  magnetometer*. Optics and Spectroscopy, 78:292–298, 1995.
- [21] Castagna, N., G. Bison, G. Di Domenico, A. Hofer, P. Knowles, C. Macchiione, H. Saudan und A. Weis: *A large sample study of spin relaxation and magnetometric sensitivity of paraffin-coated Cs vapor cells*. Applied Physics B, 96:763–772, 2009.

- [22] Kitching, J., S. Knappe und L. Hollberg: *Miniature vapor-cell atomic frequency references*. Applied Physics Letters, 81:553–555, 2002.
- [23] Corney, A.: *Atomic and Laser Spectroscopy*. Oxford University Press, 1977.
- [24] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, 2007.
- [25] Budker, D. und D. F. J. Kimball (Herausgeber): *Optical Magnetometry*. Cambridge University Press, 2013.
- [26] Menz, W., J. Mohr und O. Paul: *Microsystem Technology*. Wiley-VCH, 2000.
- [27] Gösele, U. und Q. Y. Tong: *Semiconductor Wafer Bonding*. Annual Review of Material Science, 28:215–241, 1998.
- [28] Knowles, K. M. und A. T. J. van Helvoort: *Anodic Bonding*. International Materials Reviews, 51(5):273–311, 2006.
- [29] Steck, D. A.: *Cesium D Line Data*, 2010. <http://steck.us/alkalidata>.
- [30] Migdalek, J. und Y.K. Kim: *Core polarization and oscillator strength ratio anomaly in potassium, rubidium and caesium*. Journal of Physics B, 31:1947–1960, 1998.
- [31] Volz, U. und H. Schmoranzner: *Precision lifetime measurements on alkali atoms and on helium by beam-gas-laser spectroscopy*. Physica Scripta, T65:48–56, 1996.
- [32] Baylis, W. E.: *Semiempirical, Pseudopotential Calculation of Alkali-Noble-Gas Interatomic Potentials*. Journal of Chemical Physics, 51:2665–2679, 1969.
- [33] Mahan, G. D. und M. Lapp: *Bound States of Alkali and Noble-gas Atoms*. Physical Review, 179:19–27, 1969.
- [34] Jacobson, H. C.: *Intermolecular Forces from Atomic Line-Shape Experiments*. Physical Review A, 4:1368–1374, 1971.
- [35] Jacobson, H. C.: *Moment Analysis of Atomic Spectral Lines*. Physical Review A, 4:1363–1367, 1971.
- [36] Bernabeu, E. und J. M. Alvarez: *Shift and broadening of hyperfine components of the first doublet of cesium perturbed by foreign gases*. Physical Review A, 22:2690–2695, 1980.



- [37] Danos, M. und S. Geschwind: *Broadening of Microwave Absorptions Lines Due to Wall Collisions*. Physical Review, 91:1159–1162, 1953.
- [38] Kielkopf, J. F.: *New Approximation to the Voigt function with applications to spectral-line profile analysis*. Journal of the Optical Society of America, 63:987–995, 1973.
- [39] Whiting, E. E.: *An empirical approximation of the Voigt profile*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 8:1379–1384, 1968.
- [40] Olivero, J. J. und R. L. Longbuthum: *Empirical Fits to the Voigt line width: A brief review*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 17:233–236, 1977.
- [41] Happer, W.: *Optical Pumping*. Reviews of Modern Physics, 44:169–249, 1972.
- [42] Kastler, A.: *Applications of Polarimetry to Infra-Red and Micro-Wave Spectroscopy*. Nature, 166:113, 1950.
- [43] Brossel, J. und A. Kastler: *La détection de la résonance magnétique des niveaux excités - l'effet de dépolarisation de radiations de résonance optique et de fluorescence*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 229:1213–1215, 1949.
- [44] Kastler, A.: *Résonance paramagnétique et effet de résonance de la biréfringence magnétique des ondes hertziennes*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 231:1462–1466, 1950.
- [45] Anderson, L. W. und T. Walker: *the effect of radiation trapping on a high field spin exchange optical pumped target*. Nuclear Instruments & Methods A, 316:123–127, 1992.
- [46] Tupa, D., L. W. Anderson, D. L. Huber und J. E. Lawler: *Effect of radiation trapping on the polarization of an optically pumped alkali-metal vapor*. Physical Review A, 33:1045–1051, 1986.
- [47] Tupa, D. und L. W. Anderson: *Effect of radiation trapping on the polarization of an optically pumped alkali-metal vapor in a weak magnetic field*. Physical Review A, 36:2142–2144, 1987.
- [48] Franz, F. A.: *Enhancement of alkali optical pumping by quenching*. Physical Review A, 27:457–458, 1968.
- [49] McGillis, D. A. und L. Krause: *Inelastic Collisions between Excited Alkali Atoms and Molecules. I. Sensitized Fluorescence and Quenching in Cs-N<sub>2</sub> and Cs-H<sub>2</sub> Systems*. Physical Review, 153:40–50, 1967.

- [50] Hrycyshyn, E. S. und L. Krause: *Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules: VII. Sensitized fluorescence and quenching in mixtures of Rb with H<sub>2</sub>; HD; D<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>*. Canadian Journal of Physics, 48:2761–2768, 1970.
- [51] Bloch, F.: *Nuclear Induction*. Physical Review, 70:460–474, 1946.
- [52] Dehmelt, H. G.: *Slow Spin Relaxation of Optically Polarized Sodium Atoms*. Physical Review, 105:1487–1489, 1957.
- [53] Bloom, A. L.: *Principles of operation of the rubidium vapor magnetometer*. Applied Optics, 1:61–68, 1962.
- [54] Alexandrov, E. B. und A. K. Vershovskii: *Modern radio-optical methods in quantum magnetometry*. Physics-Uspekhi, 52:573–601, 2009.
- [55] Schultze, V., R. IJsselsteijn und H. G. Meyer: *Noise reduction in optically pumped magnetometer assemblies*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 100:717–724, 2010.
- [56] Alcock, C. B., V. P. Itkin und M. K. Horrigan: *Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298-5000K*. Canadian Metallurgical Quarterly, 23:309–313, 1984.
- [57] Bouchiat, M. A. und J. Brossel: *Relaxation of Optically Pumped Rb Atoms on Paraffin-Coated Walls*. Physical Review, 147:41–54, 1966.
- [58] Stephens, M., R. Rhodes und C. Wieman: *Study of wall coatings for vapor-cell laser traps*. Journal of Applied Physics, 76:3479–3488, 1994.
- [59] Seltzer, S. J. und M. V. Romalis: *High-temperature alkali vapor cells with antirelaxation surface coatings*. Journal of Applied Physics, 106:114905, 2009.
- [60] Franz, F. A. und C. Volk: *Electronic spin relaxation of the  $4S_{1/2}$  state of K induced by K-He and K-Ne collisions*. Physical Review A, 26:85–92, 1982.
- [61] Brossel, J. und F. Bitter: *A New "Double Resonance" Method for Investigating Atomic Energy Levels. Application to Hg 3P1*. Physical Review, 86:308–316, 1952.
- [62] Cates, G. D., S. R. Schaefer und W. Happer: *Relaxation of spins due to field inhomogeneities in gaseous samples at low magnetic fields and low pressures*. Physical Review A, 37:2877–2885, 1988.
- [63] Cates, G. D., D. J. White, T. R. Chien, S. R. Schaefer und W. Happer: *Spin relaxation in gases due to inhomogeneous static and oscillating magnetic fields*. Physical Review A, 38:5092–5106, 1988.

- [64] Pustelny, S., D. F. Jackson Kimball, S. M. Rochester, V. V. Yashchuk und D. Budker: *Influence of magnetic-field inhomogeneity on nonlinear magneto-optical resonances*. Physical Review A, 74:063406, 2006.
- [65] Happer, W. und A. C. Tam: *Effect of rapid spin exchange on the magnetic-resonance spectrum of alkali vapor*. Physiscal Review A, 16:1877–1891, 1977.
- [66] Allred, J. C., R. N. Lyman, T. W. Kornack und M. V. Romalis: *High-Sensitivity Atomic Magnetometer Unaffected by Spin-Exchange Relaxation*. Physical Review Letters, 89:130801, 2002.
- [67] Seltzer, S. J. und M. V. Romalis: *Unshielded three-axis vector operation of a spin-exchange-relaxation-free atomic magnetometer*. Applied Physics Letters, 85:4804–4806, 2004.
- [68] Purcell, E. M. und G. B. Field: *Influence of Collisions upon Population of Hyperfine States in Hydrogen*. Astrophysical Journal, 124:542–549, 1956.
- [69] Walker, T. G. und L. W. Anderson: *Consequences of spin-exchange collisions for polarized hydrogen and deuterium targets*. Physicsal Review Letters, 71:2346, 1993.
- [70] Walker, T. G. und L. W. Anderson: *Spin-exchange collisions and their consequences for spin-polarized gas targets of hydrogen and deuterium*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 334:313–324, 1993.
- [71] Appelt, S., A. Ben Amar Baranga, C. J. Erickson, M. V. Romalis, A. R. Young und W. Happer: *Theory of spin-exchange optical pumping of  $^3\text{He}$  and  $^{129}\text{Xe}$* . Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics, 58:1412–1439, 1998.
- [72] Baranga, A. Ben Amar, S. Appelt, C. J. Erickson, A. R. Young und W. Happer: *Alkali-metal-atom polarizazion imaging in high-pressure optical-pumping cells*. Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics, 58:2282–2294, 1998.
- [73] Wallis, G. und D. I. Pomerantz: *Field Assisted Glass-Metal Sealing*. Journal of Applied Physics, 40:3946–3949, 1969.
- [74] Schott AG: *BOROFLOAT 33 Optische Eigenschaften*.
- [75] Nitzsche, P., K. Lange, B. Schmidt, S. Grigull, U. Kreising, B. thomas und K. Herzog: *Ion drift process es in Pyrex-type alkali-borosilicate glass during anodic bonding*. Journal of the Electrochemical Society, 145:1755–1762, 1998.

- [76] Ko, W. H., J. T. Suminto und G. J. Yeh: *Bonding Techniques for Microsensors*. Micromachining and micropackaging of Transducers, 20:41–61, 1985.
- [77] Helvoort, A. T. J., K. M. Knowles, R. Holmestad und J. A. Fernie: *Anodic oxidation during electrostatic bonding*. Philosophical Magazine, 84:505–519, 2004.
- [78] Wallis, G., J. Dorsey und J. Breckett: *Field assisted seals of glass to Fe-Ni-Co alloy*. Ceramics Bulletins, 50:958–961, 1971.
- [79] Lee, T. M. H., D. H. Y. Lee, C. Y. N. Liaw, A. I. K. Lao und I. M. Hsing: *Detailed characterization of anodic bonding process between glass and thin-film coated silicon substrates*. Sensors and Actuators, A: Physical, 86:103–107, 2000.
- [80] Cozma, A. und B. Puers: *Characterization of the electrostatic bonding of silicon and Pyrex glass*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 5:98–102, 1995.
- [81] Knappe, S.: *MEMS Atomic Clocks*. Comprehensive Microsystems, 3:571–612, 2008.
- [82] Douahi, A., L. Nieradko, J. C. Beugnot, J. Dziuban, H. Maillote, S. Guérandel, M. Moraja, C. Gorecki und V. Giordano: *Vapour microcell for chip scale atomic frequency standard*. Electronic Letters, 43:33–34, 2007.
- [83] Gong, F., Y. Y. Jau, K. Jensen und W. Happer: *Electrolytic fabrication of atomic clock cells*. Review of Scientific Instruments, 77:076101, 2006.
- [84] Hasegawa, M., R. K. Chutani, C. Gorecki, R. Boudot, P. Dziuban, V. Giordano, S. Clatot und L. Mauri: *Microfabrication of cesium vapor cells with buffer gas for MEMS atomic clocks*. Sensors and Actuators A: Physical, 167:594–601, 2011.
- [85] IJsselsteijn, R., M. Kielpinski, S. Woetzel, T. Scholtes, E. Kessler, R. Stolz, V. Schultze und H. G. Meyer: *A full optically operated magnetometer array: An experimental study*. Review of Scientific Instruments, 83:113106, 2012.
- [86] Kitching, J., S. Knappe, L. Liew, J. Moreland, P. D. D. Schwindt, V. Shah, V. Gerginov und L. Hollberg: *Microfabricated atomic frequency references*. Metrologia, 42:100–104, 2005.
- [87] Knappe, S., V. Gerginov, P. D. D. Schwindt, V. Shah, H.G. Robinson, L. Hollberg und J. Kitching: *Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability*. Optics Letters, 30:2351–2353, 2005.

- [88] Liew, L.A., S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg und J. Kitching: *Microfabricated Alkali Atom Vapor Cells*. Applied Physics Letters, 84:2694–2696, 2004.
- [89] Liew, L. A., J. Moreland und J. Kitching: *Wafer-level filling of micro-fabricated atomic vapor cells based on thin-film deposition and photolysis of cesium azide*. Applied Physics Letters, 90:114106, 2007.
- [90] Schwindt, P. D. D., S. Knappe, V. Shah, L. Hollberg, J. Kitching, L. A. Liew und J. Moreland: *Chip-scale atomic magnetometer*. Applied Physics Letters, 85:6409–6411, 2004.
- [91] Schwindt, P. D. D., B. Lindseh, S. Knappe, V. Shah, J. Kitching und L. A. Liew: *Chip-scale atomic magnetometer with improved sensitivity by use of the  $M_x$  technique*. Applied Physics Letters, 90:081102, 2007.
- [92] Scholtes, T., V. Schultze, R. IJsselsteijn, S. Woetzel und H. G. Meyer: *Light-shift suppression in a miniaturized  $M_x$  optically pumped Cs magnetometer array with enhanced resonance signal using off-resonant laser pumping*. Optics Express, 20:29217–29222, 2012.
- [93] Scholtes, T., S. Woetzel, R. IJsselsteijn, V. Schultze und H. G. Meyer: *Intrinsic relaxation rates of polarized Cs vapor in miniaturized cells*. Applied Physics B - Laser and Optics, 117:211–218, 2014.
- [94] Shah, V., S. Knappe, P. D. D. Schwindt und J. Kitching: *Subpicotesla atomic magnetometry with a microfabricated vapour cell*. Nature Photonics, 1:649–652, 2007.
- [95] Straessle, R., M. Pellaton, C. Affolderbach, Y. Pemand, D. Briand, G. Mileti und N. F. de Rooij: *Low-temperature indium-bonded alkali vapor cell for chip-scale atomic clocks*. Journal of Applied Physics, 113:064501, 2013.
- [96] Schultze, V., R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel und H. G. Meyer: *Characteristics and performance of an intensity-modulated optically pumped magnetometer in comparison to the classical  $M_x$  magnetometer*. Optics Express, 20:14201–14212, 2012.
- [97] Schultze, V., T. Scholtes, R. IJsselsteijn und H. G. Meyer: *Improving the sensitivity of optically pumped magnetometers by hyperfine repumping*. Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics, 32:730–736, 2015.
- [98] Woetzel, S., V. Schultze, R. IJsselsteijn, T. Schulz, S. Anders, R. Stolz und H. G. Meyer: *Microfabricated atomic vapor cell arrays for magnetic field measurements*. Review of Scientific Instruments, 82:033111, 2011.

- [99] Woetzel, S., F. Talkenberg, T. Scholtes, R. IJsselsteijn, V. Schultze und H. G. Meyer: *Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings*. Surface & Coatings Technology, 221:158–162, 2013.
- [100] Woetzel, S., E. Kessler, M. Diegel, V. Schultze und H. G. Meyer: *Low-temperature anodic bonding using thin-films of lithium-niobate-phosphate glass*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 24:095001, 2014.
- [101] [www.sentech.com](http://www.sentech.com).
- [102] [de.dmgmori.com](http://de.dmgmori.com).
- [103] Radhakrishnan, S. und A. Lal: *Alkali metal-wax micropackets for chip-scale atomic clocks*. Transducers '05, The 13th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, Korea,, 1:23–26, 2005.
- [104] Prouty, M.: *Final Report: Development of a Micro-Fabricated Total-Field Magnetometer; SERDP Project MR-1512*. Technischer Bericht, Geometrics, Inc., 2011.
- [105] Schulz, Thomas: *Vergleich von fester und flüssiger Befüllung von Magnetometer-Mikrozellen mit Cum*. Diplomarbeit, Ernst Abbé Hochschule Jena, 2009.
- [106] Curtius, T. und J. Risso: *Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff*. Journal für praktische Chemie, 58:261, 1898.
- [107] Tiede, E.: *Die Zersetzung der Alkali- und Erdalkali-azide im Hochvakuum zur Reindarstellung von Stickstoff*. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 49:1742–1745, 1916.
- [108] Suhrmann, R. und K. Clusius: *Über die Reindarstellung der Alkalimetalle*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 151:52–58, 1926.
- [109] Blatter, F. und E. Schumacher: *Production of High Purity Caesium*. Journal of the Less-Common Metals, 115:307–313, 1986.
- [110] Meek, J. M. und J. D. Craggs: *Electrical Breakdown of Gases*. Oxford University Press, 1953.
- [111] Townsend, J. S., W. Rogowski, H. Raether, J. M. Meeks, F. Llewellyn, A. B. Parker, L. H. Fisher, B. Bederson, P. M. Davidson, M. A. Harrison, R. Geballe, M. L. Reeves, M. S. Bhalla, J. D. Craggs, S. C. Haydon, W. Köhrmann, S. I. Braginskii, F. M. Penning, L. B. Loeb, I. S. Stekolnikov, A. V. Shkilyov, B. F. J. Schonland, D. J. Malan, H. Collens, R. G. Meyerand Jr. und A. F. Haught: *Electrical Breakdown in Gases*. The Macmillan Press Ltd., 1973.

- 
- [112] Raizer, Y. P.: *Gas Discharge Physics*. Springer, 1991.
- [113] Lasky, J. B.: *Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies*. Applied Physics Letters, 48:78–80, 1986.
- [114] Shimbo, M., K. Furukawa, F. Fukuda und K. Tanzawa: *Silicon-to-silicon direct bonding method*. Applied Physics Letters, 60:2987–2989, 1986.
- [115] Wolfenbuttel, R. F. und K. D. Wise: *Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature*. Sensors and Actuators A: Physical, 43:223–229, 1994.
- [116] Jing, E., B. Xiong und Y. Wang: *Low-temperature Au-Si wafer bonding*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 20:095014, 2010.
- [117] Niklaus, F., P. Enoksson, E. Kesten und G. Stemme: *Low-temperature full wafer adhesive bonding*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 11:100–107, 2001.
- [118] Tong, Q. Y., Q. Gan, G. Fountain, P. Enquist, R. Scholz und U. Gösele: *Fluorine-enhanced low-temperature wafer bonding of native-oxide covered Si wafers*. Applied Physics Letters, 85:3731–3733, 2004.
- [119] Kissinger, G. und W. Kissinger: *Void-free silicon-wafer-bond strengthening in the 200 °C to 400 °C range*. Sensors and Actuators, A: Physical, 36:149–156, 1993.
- [120] Amirfeiz, P., S. Bengtsson M. Bergh, E. Zanghellini und L. Brjesson: *Formation of silicon structures by plasma-activated wafer bonding*. Journal of the Electrochemical Society, 147:2693–2698, 2000.
- [121] Suni, T., K. Henttinen, I. Suni und J. MacKinen: *Effects of plasma activation on hydrophilic bonding of Si and SiO<sub>2</sub>*. Electrochemical Society Proceedings, 27:12001–12010, 2001.
- [122] Gabriel, M., V. Cetin, S. Hansen, M. Reiche, I. Radu und M. Eichler: *Capabilities of an ambient pressure plasma for activation on LT wafer bonding process*. In: *International Symposium of Semiconductor Wafer Bonding VIII: Science, Technology, and Applications, The Electrochemical Society*, Seiten 50–57, 2005.
- [123] Hobart, K. D., C. A. Colinge, G. Ayele und F. J. Kub: *UV/Ozone activation treatment for wafer bonding*. In: *International Symposium of Semiconductor Wafer Bonding VII: Science, Technology, and Applications, The Electrochemical Society*, Seiten 137–143, 2003.

- [124] Straessle, R., Y. Pemand, D. Briand, M. Dadras und N. F. de Rooij: *Low-temperature thin-film indium bonding for reliable wafer-level hermetic MEMS packaging*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 23:075007, 2013.
- [125] Choi, W. B., B. K. Ju, Y. H. Lee, M. R. Haskard, M. Y. Sung und M. H. Oh: *Anodic bonding technique under low temperature and low voltage using evaporated glass*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 15:477–481, 1997.
- [126] Baier, V., S. Barth und A. Gebhardt: *Method for Anodic Bonding at Low Temperature*. WO 02/34684 A1, 2002.
- [127] Dural, N. und M. V. Romalis: *Gallium phosphide as a new material for anodically bonded atomic sensors*. APL Materials, 2:086101, 2014.
- [128] Lee, W. Y., F. Sequeda, J. Salem und D. Chapman: *Field-assisted bonding below 200 °C using metal and glass thin-film interlayers*. Applied Physics Letters, 50:522–524, 1987.
- [129] Esashi, M., A. Nakano, S. Shoji und H. Hebiguchi: *Low-temperature silicon-to-silicon anodic bonding with intermediate low melting point glass*. Sensors and Actuators A: Physical, 23:931–934, 1990.
- [130] Shoji, S., H. Kikuchi und H. Torigoe: *Low-temperature anodic bonding using lithium aluminosilicate- $\beta$ -quartz glass ceramics*. Sensors and Actuators A: Physical, 64:95–100, 1998.
- [131] Gerlach, A., D. Maas, D. Seidel, H. Bartuch, S. Schundau und K. Kaschlik: *Low-temperature anodic bonding of silicon to silicon wafers by means of intermediate glass layers*. Microsystems Technology, 5:144–149, 1999.
- [132] Martin, S. W.: *Ionic Conduction in ate Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 74:1767–2028, 1991.
- [133] Hanneborg, A., M. Nese, H. Jakobson und R. Holm: *Silicon-to-thin film anodic bonding*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2:117–121, 1992.
- [134] Wu, H. und A. Anders: *Energetic deposition of metal ions: Observation of self-sputtering and limited sticking for off-normal angles of incidences*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42:065206, 2010.
- [135] Hanneborg, A., M. Nese und P. Ohickers: *Silicon-to-silicon anodic bonding with a borosilicate glass layer*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1:139–144, 1991.



- [136] Brooks, A. D., R. P. Donovan und C. A. Hardesty: *Low-Temperature Electrostatic Silicon-Silicon Seals Using Sputtered Borosilicate Glass*. Journal of the Electrochemical Society, 119:545–546, 1972.
- [137] Leib, J., U. Hansen, S. Maus, H. Feindt, K. Hauck, K. Zoschke und M. Toepfer: *Anodic Bonding at Low Voltage using Microstructured Borosilicate Glass Thin-Films*. In: *Electronics Systems Integration Technology Conference, ESTC 2010*, 2010.
- [138] Thornton, J. A. und D. W. Hoffman: *Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology, 14:164–169, 1977.
- [139] Detor, A. J., A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers A. Nikroo und A. Hamza: *Stress and microstructure evolution in thick sputtered films*. Acta Materialia, 57:2055–2065, 2009.
- [140] Emerson & Cummings: *STYCAST® 1266 A/B, Emerson & Cummings*.
- [141] Snow, E. H., A. S. Grove, B. E. Deal und C. T. Sah: *Ion transport Phenomena in Insulating Films*. Journal of Applied Physics, 36:1664–1673, 1965.
- [142] Fishbein, B. J. und J. D. Plummer: *Characterization of cesium diffusion in silicon dioxide films using backscattering spectroscopy*. Applied Physics Letters, 50:1000–1200–1202, 1987.
- [143] Hirashima, M. und M. Asano: *Effects of Caesium vapour upon the Target Glass of Image Orthicons*. Advances in Electronic and Electron Physics, 28A:309–321, 1969.
- [144] Bouchiat, M., J. Guéna, P. Jacquier, M. Lintz und A. V. Papoyan: *Electrical conductivity of glass and sapphire cells exposed to dry cesium vapor*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 68:1109–1116, 1999.
- [145] Hirashima, M. und M. Asano: *Some Getter Materials for Caesium Vapour*. Advances in Electronic and Electron Physics, 28A:381–392, 1969.
- [146] Hirashima, M., T. Sano und M. Asano: *A Method of Testing the Effectiveness of a Protective Coating Layer on any Glass Surface against Alkali Vapours*. Advances in Electronic and Electron Physics, 33A:381–387, 1972.
- [147] D’Ans, J., J. Bartels, P. Ten Bruggencate, A. Eucken, G. Joos und W. A. Roth: *Landoldt Bronstein*. Springer, 6th Auflage, 1964.
- [148] Dean, J. A. (Herausgeber): *Lange’s Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, 15th Auflage, 1999.

- [149] Ritala, M., M. Leskal  
, J. P. Dekker, C. Mutsaers, P. J. Soininen und J. Skarp: *Perfectly Conformal TiN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition*. Chemical Vapor Deposition, 5:7–9, 1999.
- [150] King, D. M., J. A. Spencer II, X. Liang, L. F. Hakim und A. W. Weimer: *Atomic layer deposition on particles using a fluidized bed reactor with in situ mass spectrometry*. Surface & Coatings Technology, 201:9163–9171, 2007.
- [151] Weichel, S., R. de Reus, S. Bouaidat, P. A. Rasmussen, O. Hansen, K. Birkelund und H. Dirac: *Low-temperature anodic bonding to silicon nitride*. Sensors and Actuators, A: Physical, 82:249–253, 2000.
- [152] Wallis, G.: *Field assisted glass sealing*. Electrocomponent Science and Technology, 2:45–53, 1975.
- [153] Huang, M. L., Y. C. Chang, C. H. Chang, Y. J. Lee, P. Chang, J. Kwo, T. B. Wu und M. Hong: *Surface passivation of III-IV compound semiconductors using atomic-layer-deposition-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 87:252104, 2005.
- [154] Groner, M. D., S. M. George, R. S. McLean und P. F. Carcia: *Gas diffusion barriers on polymers using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition*. Applied Physics Letters, 88:051907, 2006.
- [155] Cooper, R., H. P. Upadhyaya, T. K. Minton, M. R. Berman, X. Du und S. M. George: *Protection of polymer from atomic-oxygen erosion using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition coatings*. Thin Solid Films, 516:4036–4039, 2008.
- [156] Härkönen, E., B. Diaz, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeux, M. Vehkamäki, T. Sajavaara, M. Fenker, P. Marcus und M. Ritala: *Corrosion Protection of Steel with Oxide Nanolaminates Grown by Atomic Layer Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 158:C369–C378, 2011.
- [157] Falbe, J., M. Regitz und H. Römpp (Herausgeber): *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, 9. Auflage, 1996.
- [158] Vielstich, W. und W. Schmickler: *Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme*. Steinkopff, Darmstadt, 1976.
- [159] Abdullah, S., C. Affolderbach, F. Gruet und G. Miletì: *Aging studies on micro-fabricated alkali buffer-gas cells for miniature atomic clocks*. Applied Physics Letters, 106:163505, 2015.
- [160] Petschke, Klemens: *Automatisierung eines Messplatzes für die Charakterisierung von optisch gepumpten Magnetometern*. Diplomarbeit, Ernst Abbé Hochschule Jena, 2009.

- 
- [161] Schultze, V., R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel und H. G. Meyer: *Erratum: Characteristics and performance of an intensity-modulated optically pumped magnetometer in comparison to the classical  $M_x$  magnetometer* [Opt. Express 20, 14201-14212 (2012)]. Optics Express, 20:28056, 2012.
- [162] Lebedev, V., V. Dolgovskiy, B. Michen, A. Fink, G. Bison und A. Weis: *Non-Scanning Magnetic Field Imaging with a Laser-Pumped Atomic Magnetometer*. In: *BMT - Biomedizinische Technik, 19.-21.09. 2013, Graz*, 2013.
- [163] Pustelny, S., V. Schultze, T. Scholtes und D. Budker: *Dichroic atomic vapor lock with multi-gigahertz stabilization range*. To be published.
- [164] Schultze, V., R. IJsselsteijn, T. Scholtes, S. Woetzel, R. Stolz und H. G. Meyer: *Optically pumped magnetometer working in the light-shift dispersed  $M_z$  mode*. submitted.
- [165] Scholtes, T., V. Schultze, R. IJsselsteijn, S. Woetzel und H. G. Meyer: *Erratum: Light-narrowed optically pumped  $M_x$  magnetometer with a miniaturized Cs cell* [Phys. Rev. A 84, 043416 (2011)]. Physical Review A, 86:059904(E), 2012.
- [166] Steck, D. A.: *Rubidium 87 D Line Data*, 2010. <http://steck.us/alkalidata>.
- [167] Steck, D. A.: *Rubidium 85 D Line Data*, 2012. <http://steck.us/alkalidata>.
- [168] Ressler, N. W., R. H. Sands und T. E. Stark: *Measurement of Spin-Exchange Cross Sections for  $\text{Cs}^{133}$ ,  $\text{Rb}^{87}$ ,  $\text{Rb}^{85}$ ,  $\text{K}^{39}$ , and  $\text{Na}^{23}$* . Physical Review, 184:102–118, 1969.
- [169] Bhaskar, N. D., J. Pietras, J. Camparo, W. Happer und J. Liran: *Spin Destruction in Collisions between Cesium Atoms*. Physical Review Letters, 44:930–933, 1980.
- [170] Knize, R. J.: *Spin destruction in rubidium-rubidium and potassium-potassium collisions*. Physical Review A, 40:6219–6222, 1989.
- [171] Beverini, N., P. Minguzzi und F. Strumia: *Foreign-Gas-Induced Cesium Hyperfine Relaxation*. Physical Review A, 4:550–555, 1971.
- [172] Wagshul, M. E. und T. E. Chupp: *Laser optical pumping of high-density Rb in polarized  $^3\text{He}$  targets*. Physical Review A, 49:3854–3869, 1994.

- [173] Kadlecěk, S., L. W. Anderson und T. Walker: *Measurement of potassium-potassium spin relaxation cross sections*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 402:208–211, 1998.
- [174] Beverini, N., P. Violino und F. Strumia: *Optical Pumping of Caesium in the Presence of Heavy Noble Gases*. Zeitschrift für Physik, 265:189–196, 1973.
- [175] Pitz, G. A., D. E. Wertepny und G. P. Perram: *Pressure broadening and shift of the cesium  $D_1$  transition by the noble gases and  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CF_4$  and  $^3He$* . Physical Review A, 80:062718, 2009.

# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Durchführung von RBS-Messungen, vorgestellt in Abschnitt 5.2.2, durch M. Diegel (Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena, Deutschland).
- Durchführung der SIMS-Analyse, erwähnt in Abschnitt 5.2.2, durch J. Delith (Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena, Deutschland).
- Durchführung der Messungen für die in Abschnitt 7.2.2, dargestellten Ergebnisse durch T. Scholtes (Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena, Deutschland).

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- und Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Erfurt, 21.12.2015

Stefan Woetzel

# Danksagung

Diese Arbeit wäre natürlich nicht möglich gewesen, ohne die Hilfestellung bzw. die Begleitung durch weiterer Personen.

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Hans-Georg Meyer sowie Herrn Dr. Volkmar Schultze für die Möglichkeit danken, die vorliegende Arbeit in der Forschungsabteilung Quantendetektion am Leibniz-Institut für Photonische Technologien in Jena anfertigen zu dürfen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen der Forschungsabteilung Quantendetektion, im Besonderen den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der OPM-Gruppe um Dr. Volkmar Schultze, Dr. Rob IJsselsteijn, Dr. Theo Scholtes, Ulrich, Klemens, Sebastian und Bastian.

Großer Dank gilt der gesamten Reinraumbesatzung des IPHTs, welche mich mit Rat und Tat bei der Durchführung von Standardprozessen und mehr tatkräftig unterstützt haben.

Für ihre Bereitschaft die Arbeit wissenschaftlich zu betreuen und zu begutachten möchte ich Herrn Professor Martin Hoffmann von der TU Ilmenau sowie Herrn Professor Frank Schmidl von der Friedrich-Schiller-Universität Jena danken.

Für anregende Gespräche über Themen der Arbeit, aber auch Bereiche daneben, möchte ich im Besonderen Sascha, Andreas und Ernst danken.

Meinen Eltern, Schwestern und dem Rest der Familie (auch Markus) danke ich für all die Unterstützung im Laufe der zurückliegenden Jahre.

Besonderer Dank gilt für die Unterstützung, den Verzicht und die Geduld Jessi und Marie.